

Rachel Faverzani Magnago

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS E
METALOMESÓGENOS CALAMÍTICOS DE Ag(I) E Pd(II)**

Tese apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial para obtenção do
título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo, UFSC

Florianópolis

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC

Programa de Pós-Graduação em Química

2002

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MESÓGENOS E METALOMESÓGENOS CALAMÍTICOS DE Ag(I) E Pd(II)

Rachel Faverzani Magnago

Essa tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador
Universidade federal de Santa Catarina - UFSC

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Valentin Emilio Uberti Costa
Universidade Federal do rio Grande do Sul - UFRGS

Prfa. Dra. Maria Regina Alcântara
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dr. Ademir Neves
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dra. Ieda Maria Begnini
Universidade Regional de Blumenau - FURB

Ao Ricardo, pai dos meus filhos, pela
compreensão e companheirismo.

Aos meus pais, Rute e Irineu pelo apoio
e incentivo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

O meu muito obrigado:

Ao professor Hugo Gallardo, pela orientação.

Aos colegas e amigos, Fernando Ely, Leila Maurmann, Luciane, Lediane, Denise e Luciano da Silva.

Aos professores, funcionários e colegas do departamento de química que colaboraram para o meu crescimento profissional e facilitaram o desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq e UFSC pelo suporte financeiro.

À Deus pela minha vida e saúde.

RESUMO

Neste trabalho são informadas as sínteses de novos complexos de prata e paládio, seus ligantes e derivados N-óxidos, explorando um promissor campo da química que são os metalomesógenos. Foi determinada a estrutura do complexo perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) (16a) por cristalografia de raios-X.

Estão descritas as sínteses de novos compostos difenilacetileno contendo a unidade tetrazol, visando a obtenção de sistemas para a geração de mesomorfismo em temperaturas apropriadas para aplicações. Também está descrita a preparação de monômero contendo a unidade feniltetrazol e polimerização.

No trabalho faz-se também o estudo do comportamento mesomórfico dos novos compostos, objetivando a compreensão da relação entre estrutura molecular e formação de mesofases. As mesofases e as temperaturas de transição foram identificadas por microscopia ótica de luz polarizada e por medidas de calorimetria diferencial de varredura. Os compostos foram caracterizados por métodos espectroscópicos (infravermelho e ressonância magnética nuclear) e análise elementar.

ABSTRACT

This work reports on the syntheses of new silver and palladium complexes, their ligands and N-oxide derivatives, exploring a prosperous field in chemistry: metalomesogenes. The crystal structure of the complex perchlorate bis[4-(2-nonil-2H-tetrazole-5-yl)pyridine]silver(I) (16a) was determined by X-ray diffraction.

The syntheses of new diphenylacetylene compounds containing tetrazole are described, in order to obtain systems for generating mesomorphism in appropriate application temperatures. The preparation of a monomer with phenyltetrazole is also described, as well as its polymerization.

The work also includes the study of the mesomorphic behavior of the new compounds, to understand the relation between molecular structure and the formation of mesophases. Mesophases and transition temperatures were identified by optical microscopy with polarized light and by measures of differential scanning calorimetry. The compounds were characterized by spectroscopic methods (I.V and RMN) and elemental analysis.

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Cristais líquidos	19
2.1 Descoberta, definição e classificação	19
Mesofase nemática	21
Mesofase esméctica	23
2.1.1 Cristais líquidos calamíticos	25
2.1.2 Metalomesógenos calamíticos	30
2.1.3 Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral com unidade mesogênica calamítica	34
2.2. Identificação de mesofases	41
2.2.1. Textura da mesofase nemática	42
2.2.2. Textura da mesofase esméctica A	43
2.2.3. Textura da mesofase esméctica C	44
2.3. Aplicações de cristais líquidos	44
3. Objetivos	46
4. Resultados e Discussão	49
4.1. Os heteroaromáticos piridina e tetrazol	49
4.2. Síntese de ligantes calamíticos, seus correspondentes complexos de prata e paládio e alguns derivados N-óxido	54
Propriedades térmicas	77
4.3. Síntese de compostos calamíticos	83
Propriedades térmicas	103

4.4. Síntese do monômero com a unidade feniltetrazol e do respectivo homopolímero	109
5. Conclusões	112
6. Seção Experimental	115
6.1 Material e instrumentação	115
Raio-X, obtenção de dados e refinamento da estrutura	116
6.2. Sínteses	117
7. Referências Bibliográficas	161
8. Anexo – Artigo	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do benzoato de colesterila	19
Figura 2. Representação esquemática de cristais líquidos calamíticos e discóticos	20
Figura 3. Representação esquemática da transição reversível sólido-mesofase-líquido isotrópico	21
Figura 4. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase nemática, (N)	22
Figura 5. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase nemática quiral (N*)	22
Figura 6. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase esmética A (Sa)	23
Figura 7. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase esmética C (Sc)	24
Figura 8. Representação esquemática na estrutura de mesógenos calamíticos	26
Figura 9. Estrutura do mesógeno (S)-4-(1-metileptiloxicarbonil)-4'-(4-noniloxifenoxicarbonil)tolano, C 87 Sc 102 Sa 112 I	27
Figura 10. Estrutura do mesógeno (S)-4-(1-metileptiloxicarbonil)-4'-(4-hexadeciloxi-3-fluorfenoxicarbonil)tolano, C 61,0 Sc* 95,4 Sa* 101,6 I	28
Figura 11. Estrutura do mesógeno 2-butiloxi-6-pent-1-inil-naftaleno, C 51,0 (N 23,0) I	28
Figura 12. Estrutura do mesógeno 4-etinilfenil-4-noniloxidifenilato, C 100 Se 108 Sb 127 Sa 212 N 219 I	29
Figura 13. Estrutura do mesógeno (S)-4-(1-metileptiloxicarbonil)fenil-4-noniloxitolano-4'-carboxilato, C 62,2 Sc* 108,5 Sa 129,6 I	29
Figura 14. Estrutura do mesógeno (S)-4-octadeciloxi-3-fluorfenil-4'-carboxilato-3'-flúor-4-(1-metileptiloxicarbonil)tolano, C 59,2 Sc* 66,6 TGBC 67,9 TGBA 70,8 BPII 71,4 BPIII 72,4 I	29
Figura 15. Estrutura do mesógeno 4'-(4-heptiloxibenzoiloxi)-4-octiloxi-3-nitrotolano, C 66,0 Sc 87,5 N 137 I	30
Figura 16. Estrutura do metalomesógeno diarilmercurial	30

Figura 17. Estrutura da ftalocianina e respectivo complexo de cobre(II), R = OC ₁₁ H ₂₃	31
Figura 18. Estrutura da β-dicetona e correspondente complexo de cobre(II), R = C ₉ H ₁₉	32
Figura 19. Representação esquemática de um metalomesógeno com geometria quadrado planar	32
Figura 20. Representação esquemática de complexos de prata com ligante estilbazol	33
Figura 21. Complexos de paládio com ligante monoestilbazol	33
Figura 22. Representação esquemática da estrutura de homopolímeros: rota a leva ao homopolímero de cadeia lateral e a b ao homopolímero de cadeia principal	35
Figura 23. Representação esquemática de homopolímeros de cadeia lateral. A estrutura é formada pela cadeia principal, espaçador e o mesógeno	36
Figura 24. Estrutura geral da série de poli-4-alcoxifenil-4-acriloiloxialqui- loxibenzoato	36
Figura 25. Estrutura do poli-4-cianofenil-4-acriloiloxibutiloxibenzoato	37
Figura 26. Estrutura geral dos poli-4-ciano-4-acriloiloxialquiloxitolanos	37
Figura 27. Série de poli-4-ciano-4-metacriloiloxialquiloxidifenilato	38
Figura 28. Representação de pontos de singularidade a) duas ramificações e b) quatro ramificações	43
Figura 29. Representação esquemática das estrutura dos ligantes sintetizados	47
Figura 30. Representação esquemática dos compostos sintetizados com as unidades tolano e tetrazol	48
Figura 31. Representação esquemática do 4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (33)	48
Figura 32. Formas tautoméricas do anel tetrazólico	51
Figura 33. Representação das formas ressonantes do ânion tetrazolato	52
Figura 34. Estrutura geral dos ligantes sintetizados	55
Figura 35. Comprimento do núcleo rígido dos ligantes sintetizados	56

Figura 36. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 3a	59
Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 3a	60
Figura 38. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 15a	65
Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 15a	66
Figura 40. Representação de modos de coordenação para complexos de piridiltetrazol	68
Figura 41. Representação geral das estruturas dos complexos sintetizados	69
Figura 42. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) perclorato, 16a	70
Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) perclorato, 16a	71
Figura 44. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do diacetato-bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]paládio(II), 16c	72
Figura 45. Desenho ZORTEP mostrando a unidade assimétrica encontrada na determinação da estrutura cristalina do complexo 16a [$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Ag}\cdot\text{ClO}_4$]. Nível de probabilidade de 40% de elipsoides. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para simplificar a estrutura .	73
Figura 46. Uma visão do complexo 16a mostrando as interações fracas entre o cation Ag (unidade do complexo) e o contra-íon perclorato. Os átomos de C estão exibidos em tamanho arbitrário e os átomos de H estão omitidos. Os átomos marcados com i foram gerados pela operação de simetria $-x, -y, -z$	74
Figura 47. Representação da relação estrutural dos N-óxidos tetrazoilpiridinas e fenilpiridinas	78
Figura 48. Representação esquemática dos compostos sintetizados com as unidades tolano e tetrazol	84
Figura 49. Representação esquemática do ciclo catalítico proposto para o acoplamento de Sonogashira	85
Figura 50. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 4-[5-(2-noniltetrazol)]fenil-4-noniloxi-3-nitrotolano-4'-carboxilato, 24b	91

Figura 51. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 4-[5-(2-noniltetrazol)]fenil-4-noniloxi-3-nitrotolano-4'-carboxilato, 24b	92
Figura 52. Representação esquemática da sequência catalítica proposta para o acoplamento alcino-alcino formando 1,4-di(4-alcóxifenil)buta-1,3-diino	93
Figura 53. Representação da estrutura geral dos compostos 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (25a) e 1,4-di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (25b)	93
Figura 54. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, 25a	94
Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, 25a	95
Figura 56. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, 23	97
Figura 57. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, 23	98
Figura 58. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, 32	102
Figura 59. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, 32	103

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação geral da reação de adição entre uma nitrila e o ânion azoteto fornecendo o anel tetrazol 5-substituído	50
Esquema 2. Estruturas canônicas ressonantes que contribuem para a estabilidade do íon azoteto	47
Esquema 3. Rota sintética adotada para os 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina (3a,b)	57
Esquema 4. Rota sintética adotada para os isonicotinato de 4-alcóxifenila (5a,b) ..	61
Esquema 5. Rota sintética adotada para os isonicotinato de 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenila (11a,b,c)	61
Esquema 6. Rota sintética adotada para o isonicotinato de 4-(4-noniloxifeniletinil)fenila (14a) e isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila (14b)	62
Esquema 7. Rota sintética adotada para os 1-óxido-4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina (15a,b)	67
Esquema 8. Rota sintética adotada para os complexos de prata(I) e paládio(II)	63
Esquema 9. Rota sintética adotada para 1-etinil-4-noniloxibenzeno (13a) e 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno (13b)	87
Esquema 10. Mecanismo para a remoção do grupo protetor 2-hidroxipropil	88
Esquema 11. Rota adotada para a síntese 5-(4-bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol (21)	89
Esquema 12. Rota adotada para a síntese do 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (22)	89
Esquema 13. Rota adotada para a síntese do 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, 23	95
Esquema 14. Rota adotada para a síntese do 4-(4-dodeciloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil, 24a	98
Esquema 15. Rota sintética proposta para o 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 29	99
Esquema 16. Rota sintética adotada para o composto 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (29)	100

Esquema 17. Rota sintética adotada para o 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, 32	101
Esquema 18. Rota sintética adotada para o o poli[4-(4-Acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (34)	109

LISTA DE FOTOMICROGRAFIA

Fotomicrografia 1: Para o composto bis[isonocotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) perclorato (18a), a mesofase Sa emerge do líquido isotrópico (região escura) na forma de bastonetes, T = 199,8°C (33x) .	81
Fotomicrografia 2: Para o composto bis[isonocotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) perclorato (18a), a textura focal cônica da mesofase Sa, T = 188°C (33x)	81
Fotomicrografia 3: Para o composto bis[isonocotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) perclorato (18a), a textura homeotrópica da mesofase Sa, T = 185,2°C (33x)	82
Fotomicrografia 4: Textura <i>Schilierem</i> da mesofase nemática do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (24b), T = 160,7°C (33x)	107
Fotomicrografia 5: Texturas <i>Schilierem</i> e focal cônica da mesofase esmética C do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (24b), T = 54,2°C (33x)	107
Fotomicrografia 6: Texturas observada para o poli[4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (34) na T = 23,6°C (125x)	111

LISTA DE TABELAS

Tabela I. A influência do espaçador nas propriedades mesomórficas do poli-4-metiloxifenil-4-acriloiloxialquiloxibenzoato.....	38
Tabela II. A influência da cadeia Terminal e do grupo espaçador no comportamento mesomórfico de compostos poli-4-alcoxi-4-acriloiloxialquiloxidifenilato	39
Tabela III. Temperaturas de transição (°C) para os poli-4-alcoxifenil-4-acriloiloxibutiloxibenzoato (C_nH_{2n+1} , n = 8 e 10)	36
Tabela IV. Acidez comparativa de ácidos 5-ariltetrazólicos ($XC_6H_4CN_4H$) e ácidos benzóicos ($XC_6H_4CO_2H$) em $H_2O/EtOH$ 50%	52
Tabela V. Deslocamento químico (δ , ppm) dos hidrogênios e do carbono do grupo metila nos N-metiltetrazóis, solvente DMSO e referência interna TMS	53
Tabela VI. Deslocamento químico do carbono (RMN ^{13}C) nos N-metiltetrazóis isoméricas, solvente DMSO e referência interna TMS	54
Tabela VII. Metodologias utilizadas na tentativa de se obter os derivados N-óxidos	63
Tabela VIII. Dados cristalográficos de refinamento da estrutura para bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) perclorato, 16a	75
Tabela IX. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados do bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) perclorato, 16a	76
Tabela X: Temperaturas de fusão (°C) e os comprimentos moleculares dos núcleos rígidos dos ligantes 3a,b , 5a,b , 11a,b,c e 14a,b	77
Tabela XI. Temperaturas de fusão, de transição de fase (°C) e entalpias (kJ/mol) para os complexos de prata 17a,b , 18a,c e 19b	80
Tabela XII. Temperaturas de fusão, de transição de mesofases e de recristalização (°C) dos compostos 24a,b , 32 e 25a,c	104

LISTA DE ABREVIATURAS

AIBN – 2,2'-azobisisobutironitrila

C – Cristal

CLT – Cristal líquido termotrópico

DNA – Ácido desoxiribonucleico

DCC – *N,N*-dicicloexilcarbodiimida

DMF – *N,N*-dimetilformamida

DMSO – Dimetilsufoxido

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

GPC – Cromatografia de permeação em gel

I – Isotrópico

I.V. – Infravermelho

MCPBA – Ácido *m*-cloroperoxibenzóico

MMPP – Monoperoxiftalato de magnésio

N – Mesofase nemática

p.e. – Ponto de ebulição

p.f. – Ponto de fusão

PTSA – Ácido *p*-toluenosulfônico

RMN – Ressonância magnética nuclear

Sa – Mesofase esmética A

Sc – Mesofase esmética C

TGB – Twist-Grain Boundary Phase

THF – Tetraidrofurano

TMS – tetrametilsilano

1. Introdução

Desde os clássicos trabalhos de Lavoisier, o qual propunha que apenas substâncias puras poderiam fornecer dados relevantes ao desenvolvimento da química, os químicos se esforçam para desvendar os segredos da matéria. As primeiras atividades foram isolar e identificar substâncias, seguidas por transformações químicas e finalizando com a síntese da substância. Estas são atividades que perpetuam com o passar dos anos.

Os motivos que levam os pesquisadores a sintetizar um determinado composto são os mais variados, desde possíveis aplicações nas áreas da ciência e da tecnologia, até o aprendizado intrínseco ao processo de síntese.

Atualmente a química molecular pode ser considerada como a química das ligações covalentes e está interessada no conhecimento e domínio das leis que governam as estruturas, bem como nas propriedades e transformações de espécies químicas^{1,2}.

A curiosidade de químicos e a necessidade de compreender como funcionam as moléculas em sistemas complexos (DNA, vírus) têm ultrapassado as fronteiras da química molecular, dirigindo-se para a química supramolecular.

A química supramolecular pode ser definida como entidades organizadas de elevada complexidade resultante da associação de duas ou mais espécies químicas através de forças intermolecular. Dentro da química supramolecular, consideram-se dois segmentos que se relacionam parcialmente. O primeiro segmento são as *supermoléculas*, que são bem definidas como espécies oligomoleculares que resultam da associação intermolecular de poucos componentes (receptor e substrato). Esse

primeiro segmento está baseado no princípio de reconhecimento molecular. O segundo segmento são as *construções moleculares*, que são sistemas polimoleculares que resultam da associação espontânea de um número não definido de componentes, tendo uma certa organização microscópica e características macroscópicas^{1,2}.

A química supramolecular busca compreender e explicar a química além da molécula; por exemplo, as forças intermoleculares que ocorrem no estado líquido cristalino da matéria.

Muitos compostos que exibem comportamento líquido cristalino são conhecidos, porém algumas poucas generalizações podem ser feitas com respeito ao comportamento e estrutura destes compostos. Neste trabalho é proposta a síntese de moléculas que possam ajudar ou ampliar a compreensão da relação da estrutura molecular, do comportamento líquido cristalino e estruturas organizadas.

2. Cristais líquidos

2.1 Descoberta, definição e classificação

Em 1888, Friedrich Reinitzer, um botânico austríaco, descobriu o que atualmente se denomina de cristal líquido. Ele observou o comportamento do acetato e benzoato de colesterila (figura 1). Cada substância aparentemente possuía dois pontos de fusão com propriedades diferentes. O benzoato de colesterila fundia a 145°C, mas o sólido fundia para formar um líquido anisotrópico^a. Com um aquecimento extra, o líquido anisotrópico desaparecia em 179°C e um líquido isotrópico^b era formado.

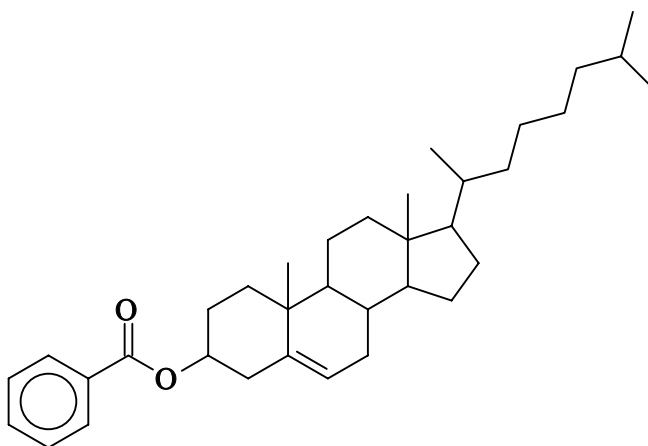


Figura 1. Estrutura do benzoato de colesterila

Segundo Friedrich Reinitzer, a observação mais importante era que o líquido anisotrópico mudava de coloração com a mudança da temperatura, indo do vermelho para o azul com o aumento da temperatura e revertendo as cores no resfriamento. Este fenômeno apresentava simultaneamente características ópticas semelhantes as de um sólido cristalino anisotrópico e a fluidez de um líquido isotrópico. Em 1890, Otto

^a Um meio no qual a onda de luz monocromática percorre as diferentes direções com velocidades diferentes.

^b O meio é dito isotrópico quando a velocidade da onda é a mesma em todas as direções.

Lemann constatou um comportamento semelhante ao observar a fusão do oleato de amônia e *p*-azoxianisol.

Foi baseado na descrição dessas observações que, em 1904, Otto Lehmann sugeriu o nome cristal líquido para o estado intermediário da matéria descoberto pelo cientista Reinitzer. Com o passar dos anos foram informados diferentes tipos de moléculas que formam fases líquido-cristalinas (mesofases ou mesomorfismo)³.

Os cristais líquidos, conhecidos a mais de um século, foram divididos em duas grandes famílias: os cristais líquidos termotrópicos e os cristais líquidos liotrópicos. A unidade estrutural fundamental dos cristais líquidos termotrópicos é a molécula, enquanto que nos cristais líquidos liotrópicos é a micela.

A geometria da unidade estrutural fundamental do cristal líquido deve ter forma anisométrica, ou seja, um dos eixos moleculares difere em tamanho dos outros dois, como, por exemplo, o formato de cilindro ou disco.

Com base na geometria da molécula, os cristais líquidos termotrópicos são classificados em *cristais líquidos calamíticos*, quando a molécula assemelha-se ao formato de um bastão, e em *cristais líquidos discóticos*, quando a forma da molécula lembra a de um disco (figura 2).

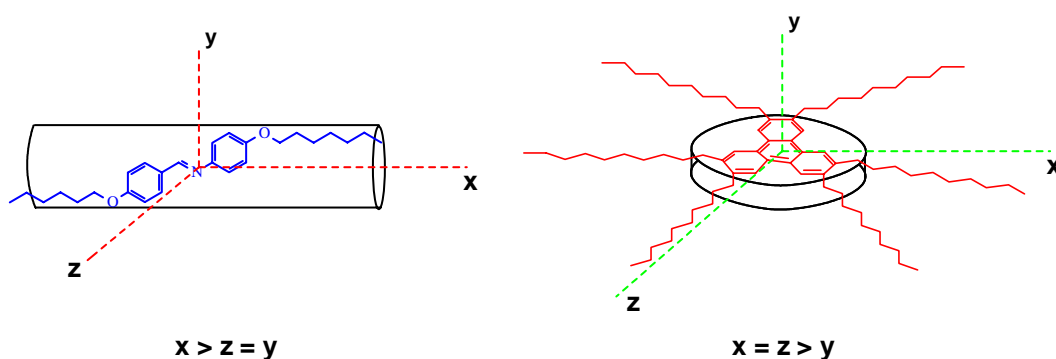


Figura 2. Representação esquemática de cristais líquidos calamíticos e discóticos.

Para o estado mesomórfico ser alcançado nos cristais líquidos termotrópicos, o sólido cristalino deve ser aquecido, ou o líquido isotrópico, resfriado (figura 3).

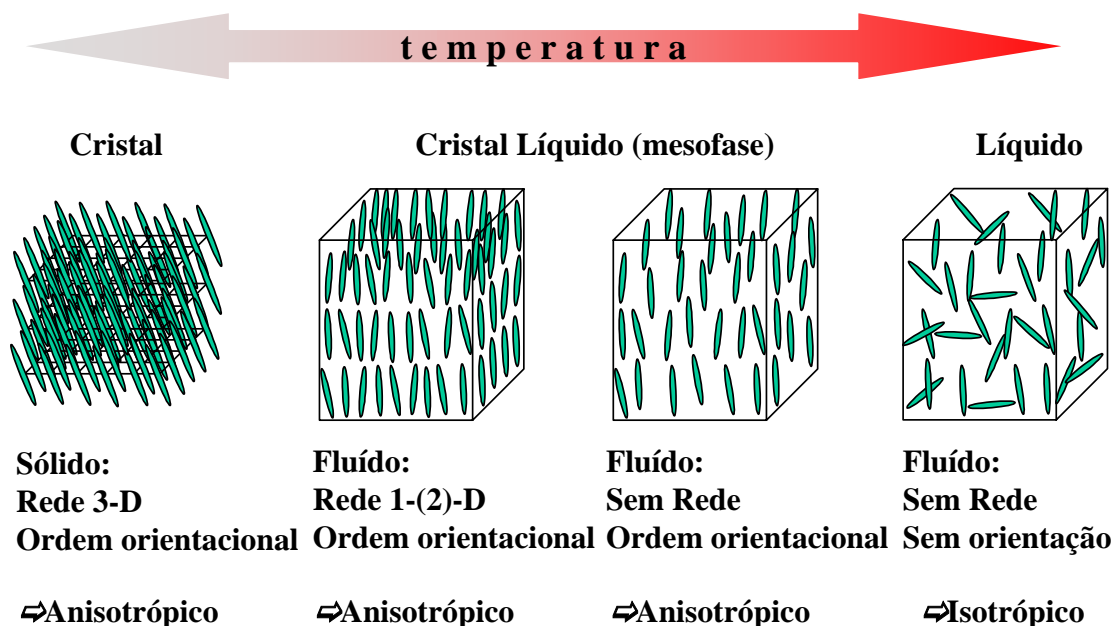


Figura 3. Representação esquemática da transição reversível sólido-mesofase-líquido isotrópico.

A transição de fase denomina-se de enantiotrópica quando o mesomorfismo for observado durante o processo de aquecimento e resfriamento da amostra. Quando o mesomorfismo for observado apenas no resfriamento da amostra e conseqüentemente abaixo do ponto de fusão, a transição de fase é denominada de monotrópica.

As moléculas em um cristal líquido calamítico podem apresentar diferentes correlações tanto de aspecto orientacional como posicional, dando origem a dois tipos de mesofase calamítica, a nemática e a esmética⁴.

Mesofase nemática

A mesofase nemática (N) caracteriza-se pela ordem orientacional dos longos eixos de suas moléculas (diretor n) e ausência de qualquer correlação posicional

(figura 4). Esta mesofase é a mais simples de todas as mesofases, a mais desordenada e, em consequência, apresenta elevada fluidez.

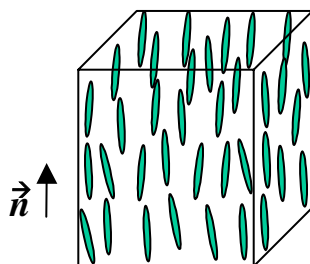


Figura 4. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase nemática, (N).

A adição de um centro quiral à estrutura de uma molécula modifica sensivelmente a mesofase. O grupo quiral induz um arranjo molecular, que resulta numa pequena inclinação do eixo molecular com respeito a seu vizinho. O efeito disso é uma torção macroscópica contínua na mesofase, produzindo um arranjo helicoidal. Quando um composto nematogênico^c deixa de ser racêmico dará origem a mesofase nemática quiral (N*), conforme mostra a figura 5.

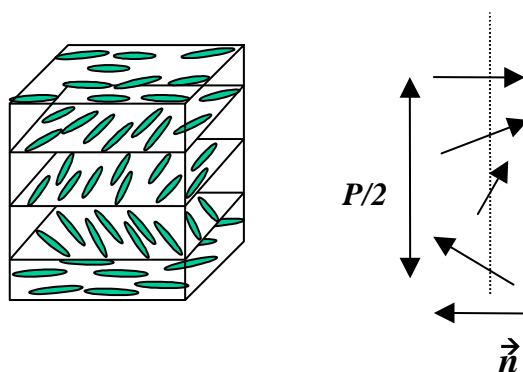


Figura 5. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase nemática quiral (N*).

O arranjo helicoidal da mesofase tem a capacidade de refletir a luz seletivamente do comprimento de onda igual ao comprimento do passo da hélice. O passo da hélice (P) é definido como sendo a distância longitudinal na qual o diretor n realiza uma

^c Nome dado aos compostos que apresentam a mesofase nemática.

revolução de 360° , e é uma função da temperatura. Se o comprimento do passo da hélice é da ordem do comprimento de onda da luz visível, então as cores também serão refletidas seletivamente.

As moléculas de cristal líquido adquirem uma certa orientação quando o material está suportado entre duas placas de vidro. Esta orientação pode ser mudada se aplicado um campo elétrico, sendo que as moléculas retornam à posição original ao cessar o campo elétrico. As diferentes propriedades ópticas das duas orientações moleculares, quando o campo está ligado e desligado, servem de base em diferentes aplicações de cristais líquidos^{5,6}. Um exemplo cotidiano é o efeito de contraste utilizado em mostradores de relógios digitais.

Mesofase esmética

As mesofases esméticas são mais ordenadas que a mesofase nemática, isto porque apresentam alguma correlação posicional das moléculas dentro da camada em adição ao seu arranjo orientacional.

A mesofase esmética mais simples é denominada esmética A (Sa), representada na figura 6. As moléculas estão arranjadas com seus longos eixos perpendiculares ao plano da camada, e não existe ordem posicional entre as camadas.

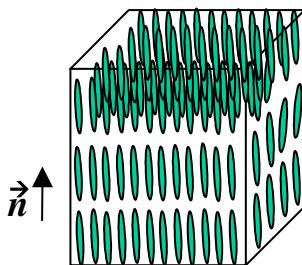


Figura 6. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase esmética A (Sa).

Um século depois do descobrimento do primeiro cristal líquido quiral (mesofase colestérica^d), uma nova mesofase quiral foi informada por Goodby e col.⁷, a mesofase esmética A helicoidal. Uma modificação estrutural ocorre na mesofase esmética A, na qual a quiralidade das moléculas favorece a formação de uma estrutura helicoidal. O eixo helicoidal está normal em relação às moléculas e paralelo às camadas. A mesofase esmética A* (Sa*) também é denominada de TGBA* (TGB, Twist-Grain Boundary Phase).

Outra variante das mesofases esméticas é a mesofase esmética C (Sc), que está representada na figura 7. As moléculas encontram-se inclinadas em relação ao plano da camada. Neste caso, o ângulo e a direção de inclinação das moléculas são constantes em um domínio homogêneo.

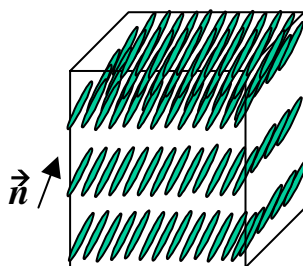


Figura 7. Representação esquemática do arranjo molecular na mesofase esmética C (Sc).

R. B. Meyer e col.⁸, em 1975, verificaram que a mesofase esmética C composta de moléculas quirais descreve um movimento helicoidal, e apresenta comportamento ferroelétrico. A mesofase esmética C quiral apresenta como único elemento de simetria um eixo rotacional C_2 , quando considerada a ordem esmética local (uma camada). Devido a esta baixa simetria, as mesofases esméticas C são capazes de exibirem polarização espontânea por possuírem uma polarização elétrica permanente, a qual é orientada perpendicularmente ao diretor n e paralela ao plano da camada esmética. Esta

^d Nome dado aos compostos que apresentam mesofase nemático quiral e são derivados do colesterol.

polarização existe mesmo na ausência de um campo ou força aplicada, mas a direção da polarização espontânea pode ser mudada quando aplicado um campo elétrico^{8,9}.

A descoberta do comportamento ferroelétrico em mesofases fluidas e posteriormente, com a invenção da cela SSFLC¹⁰ (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals), permitiu a geração de novos dispositivos eletroóticos, cujo o tempo de resposta é da grandeza de duas a três vezes maior do que nos mostradores nematogênicos. Conseqüentemente, o consumo de energia é diminuído e a velocidade de processamento das informações é superior. Estes novos materiais são empregados em telas de TV em cores¹¹.

As mesofases nemática e esmética C são as mais relevantes, devido às aplicações tecnológicas atreladas a estas mesofases. Existem outras mesofases oriundas das possíveis correlações orientacionais e posicionais das moléculas na camada e entre as camadas, como Sb, Sd, Se, Sg, entre outras¹².

2.1.1 Cristais líquidos calamíticos

Para a síntese de cristais líquidos calamíticos, é sabido que a molécula deve ter a forma semelhante a de um cilindro e conter grupos que proporcionem forças de atração intermoleculares (forças de van der Waals e dipolo-dipolo). Características estruturais que otimizem o comportamento líquido cristalino são importantes, visto que a magnitude das forças de atração são críticas. Quando elas são muito fracas ou muito fortes, o caráter líquido cristalino é perdido¹³.

Na figura 8, está representada de maneira esquemática a estrutura de mesógenos^e calamíticos. Em geral, as moléculas devem conter um núcleo rígido grande o suficiente

^e Nome dado a todos os compostos que apresentam mesofases (cristal líquido).

para gerar mesomorfismo e certa flexibilidade terminal para estabilizar o alinhamento molecular dentro da mesofase⁶.

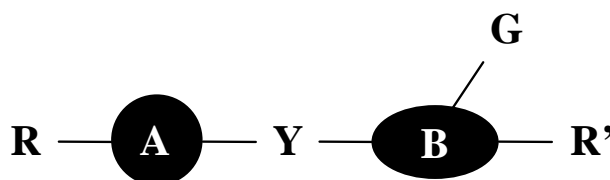


Figura 8. Representação esquemática na estrutura de mesógenos calamíticos.

Os requerimentos moleculares expressos no diagrama podem ser resumidos como:

A e **B** são duas ou mais seções rígidas ligadas diretamente ou através de grupo de ligação (**Y**). A combinação dessas seções rígidas deve fornecer linearidade e rigidez para se obter uma molécula anisométrica. Frequentemente, são usados sistemas aromáticos e/ou heteroaromáticos com dissustituição, como 1,4-fenil, 2,5-piridil, 2,5-pirimidil, 2,6-naftil ou sistemas alicíclicos como *trans*-1,4-cicloexano, *trans*-1,4-cicloexeno, ou, ainda a combinação de sistemas aromáticos e alicíclicos como o fenilcicloexano.

Y é um grupo de ligação, e deve manter a linearidade e a polarizabilidade da molécula. Frequentemente são empregados -CH=CH-, -CH=N-, -CO₂-, -C≡C-, -CH=CHCO₂-, entre outros.

R e **R'** são cadeias terminais longas, como alquila ou alcóxi, que fornecem flexibilidade para estabilizar a formação da mesofase. É também bastante empregada a combinação de um grupo alifático e um grupo polar compacto (-CN, -NO₂, -OCH₃, -haletos). Apenas se utiliza uma cadeia terminal ramificada quando se deseja introduzir quiralidade à molécula.

G é o substituinte lateral, utilizado para modificar as propriedades físicas do cristal líquido, sendo que os mais empregados são: -F, -NO₂, -CH₃ e -CF₃.

Embora as propriedades dos cristais líquidos sejam conhecidas há tempo, na prática, suas explorações tecnológicas têm sido limitadas; isto se deve principalmente à baixa disponibilidade de compostos estáveis e de faixas de temperatura de transição adequadas (temperatura ambiente).

Dentre os compostos conhecidos, destacam-se os difenilacetileno (tolano), como bons formadores de mesofase esméctica C a baixa temperatura. Nestes compostos, também são observadas propriedades físicas e químicas, como elevada birrefringência, baixa viscosidade e elevada estabilidade térmica e química, importantes nas aplicações em eletro-óptica.

Vorländer¹⁴, em 1907, informou o primeiro cristal líquido com unidade tolano, no entanto nenhum estudo detalhado foi continuado. Somente na década de 70, com o advento das aplicações em mostradores de cristal líquido, o estudo dessa classe de compostos foi retomado.

Nas décadas de 70 e 80, alguns trabalhos foram publicados por Virbet e Tuggey¹⁵ e por Gray e Mosley¹⁶. Dez anos depois, em 1990, Seto¹⁷ publicou uma série de compostos tolano quirais, todos apresentam mesofase esméctica C quiral. O composto da figura 9 é um exemplo típico desta série e apresenta a fusão em 87°C e as mesofases esméctica C e esméctica A.

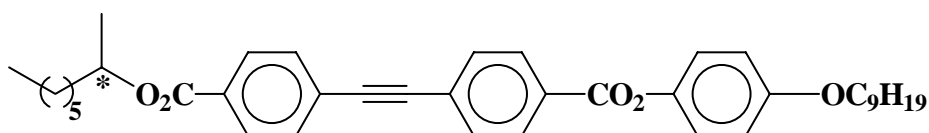


Figura 9. Estrutura do mesógeno (S)-4-(1-metileptiloxycarbonyl)-4'-(p-noniloxifenoxycarbonyl)tolano, C 87 Sc 102 Sa 112 I.

Isaert e col.¹⁸, em 1991, também relataram uma série de tolanos quirais mesomórficos. O composto da figura 10 é um exemplo da série (C_nH_{2n+1} , $n = 12$ a 20) e apresenta mesomorfismo esmétrico A e C. O estudo enfatiza a influência do átomo de flúor na polarizabilidade da molécula e no impedimento estérico na estabilização da mesofase esmétrica A helicoidal.

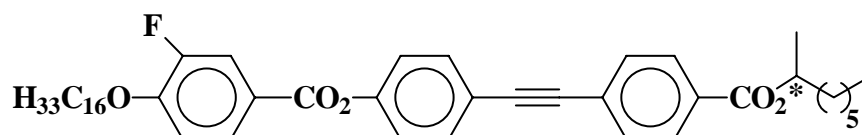


Figura 10. Estrutura do mesógeno (*S*)-4-(1-metileptiloxycarbonyl)-4'-(4-hexadeciloxy-3-fluorfenoxycarbonyl)tolano, $C_{61,0}$ $Sc^* 95,4$ $Sa^* 101,6$ I.

Gray, Hird e Toyne¹⁹ informaram, em 1993, a síntese de alcinos, com grande número de combinações entre o núcleo rígido dissustituído 2,6-naftil e o grupo acetileno como grupo de ligação a grupos alquila, bem como a outros núcleos, entre eles, fenil, piridil, pirimidinil, dissustituídos co-linearmente. Todos os compostos apresentam mesofase nemática, sendo que o composto da figura 11 apresenta mesomorfismo próximo a temperatura ambiente.

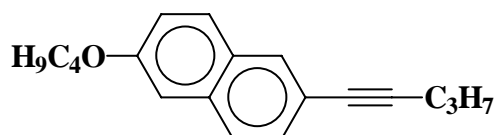


Figura 11. Estrutura do mesógeno 2-butiloxi-6-pent-1-inil-naftaleno, $C_{51,0}$ ($N 23,0$) I.

Em 1994, Bruce e col.²⁰ sintetizaram o composto da figura 12 com a unidade bifenil 4,4'-substituídas e grupo acetileno terminal. O composto apresenta polimorfismo esmétrico. Esses acetilenos têm sido sintetizados especialmente para incorporação de metais, como paládio(II) e platina(II).

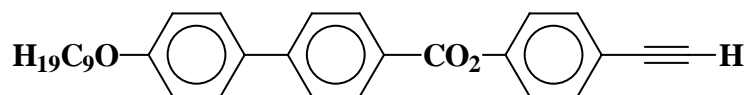


Figura 12. Estrutura do mesógeno 4-etinilfenil-4-noniloxibifenilato, C 100 Se 108 Sb 127 Sa 212 N 219 I.

O composto da figura 13, sintetizado em 1995 por Isaert e col.²¹, apresenta os grupos terminais em posições trocadas com respeito ao composto da figura 9. Apesar dos dois compostos apresentarem estruturas similares, a inversão dos grupos terminais foi suficiente para reduzir a temperatura de fusão do composto 13 e ampliar a faixa de mesomorfismo esmétrico C quiral.

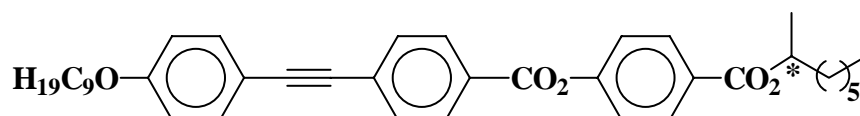


Figura 13. Estrutura do mesógeno (*S*)-4-(1-metileptiloxicarbonil)fenil-4'-noniloxitolano-4'-carboxilato, C 62,2 Sc* 108,5 Sa 129,6 I.

Li e col.²², em 1997, sintetizaram tolanos com substituinte lateral flúor e cadeia terminal de 7 a 20 átomos de carbono. Todos os compostos da série exibem as mesofases Sc*, TGBA, TGBC e fases azuis. Um homólogo representativo é o composto da figura 14.

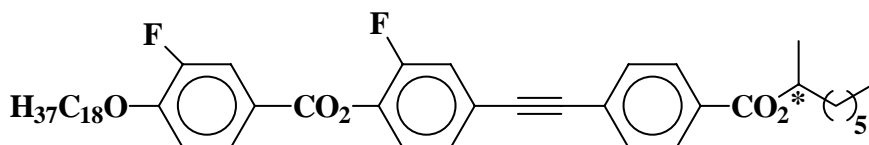


Figura 14. Estrutura do mesógeno (*S*)-4-octadeciloxi-3-fluorfenil-4'-carboxilato-3'-flúor-4-(1-metileptiloxicarbonil)tolano, C 59,2 Sc* 66,6 TGBC 67,9 TGBA 70,8 BPII 71,4 BPIII 72,4 I.

Recentemente, em nosso grupo de trabalho, foi publicado uma série de compostos tolanos, sendo que alguns destes compostos apresentaram mesofase esmétrica C²³. Um dos compostos está representado na figura 15.

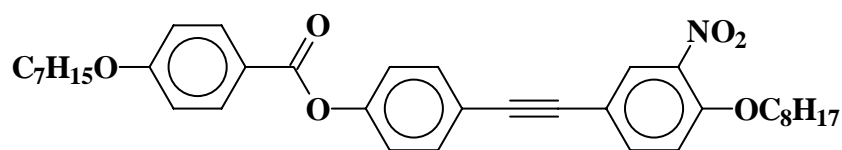


Figura 15. Estrutura do mesógeno 4'-(4-heptiloxibenzoiloxi)-4-octiloxi-3-nitrotolano, C 66,0 Sc 87,5 N 137 I.

2.1.2 Metalomesógenos calamíticos

Em 1923, Vorländer^{24,26} informou que os diarilmercúrios (figura 16) formavam mesofases esmélicas, sob aquecimento. Este foi o primeiro composto organometálico a exibir mesomorfismo.

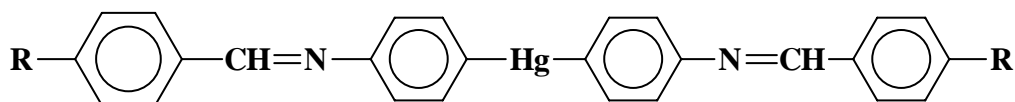


Figura 16. Estrutura do metalomesógeno diarilmercurial.

Somente a partir de 1977, com os trabalhos de Giroud e Mueller-Westerhoff^{25,26}, estabeleceram-se as bases para a pesquisa em cristais líquidos contendo átomos metálicos. Desde então, complexos e compostos organometálicos que exibem caráter mesomórfico são denominados de metalomesógenos. Estes compostos combinam a tradicional química de coordenação e organometálica com as fantásticas propriedades dos cristais líquidos.

Os requisitos básicos para um complexo metálico exibir mesomorfismo são os mesmos dos compostos orgânicos.

Incorporando metais dos blocos *s*-, *p*-, *d*-, e *f*-, mesógenos, tanto termotrópicos quanto liotrópicos, são conhecidos, e exemplos representativos de todos os tipos de mesofases foram informados na literatura^{13,24-26}. A diversidade de geometria que os complexos podem assumir assegura diferentes formas estruturais para os

metalomesógenos, no entanto os metalomesógenos discóticos e calamíticos são informados com maior ocorrência.

A potencialização das propriedades físicas justificam o interesse nesses materiais e estimulam a expectativa de novas aplicações. Como resultado da presença do metal, tem-se mudanças significativas nas propriedades óticas (elevada birrefringência, dicroísmo, comportamento ótico não-linear), elétricas (condutoras), magnéticas (paramagnetismo, orientação em campo magnético) e eletroóticas (comportamento ferroelétrico)²⁶.

Metalomesógenos têm sido obtidos de ligantes com caráter mesomórfico ou não. Se o ligante apresenta comportamento líquido cristalino, o derivado metálico freqüentemente exibe um mesomorfismo similar ao do ligante, se o metal incorporado não causar mudanças significativas na estrutura do composto. A figura 17 mostra uma ftalocianina e seu respectivo complexo de cobre. Ambos exibem mesofase discótica.

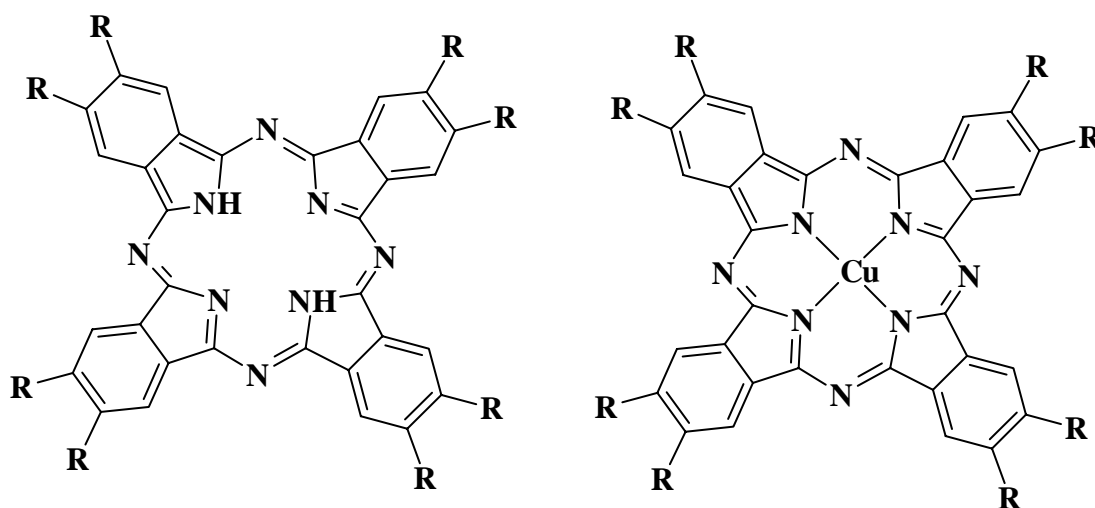


Figura17. Estrutura da ftalocianina e seu respectivo complexo de cobre(II), $R = OC_{11}H_{23}$.

Na figura 18, está exemplificado o ligante β -dicetona, que apresenta comportamento mesomórfico diferente do correspondente complexo. No caso das

β -dicetonas, quando incorporado o metal, ocorre uma mudança na geometria da molécula. Portanto o mesomorfismo observado será diferente para o ligante (mesógeno calamítico) e para o complexo (mesógeno discótico)^{13,27,28}.

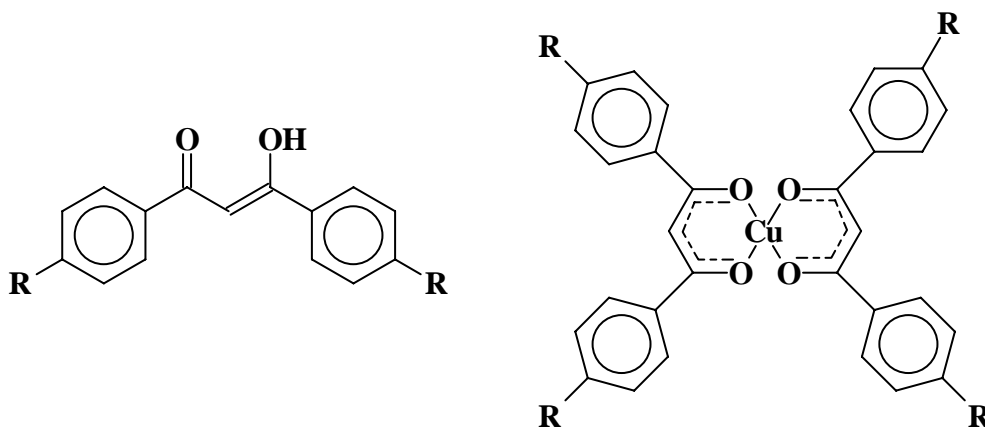


Figura 18. Estrutura da β -dicetona e seu correspondente complexo de cobre(II), $R = C_9H_{19}$.

A maioria dos metalomesógenos mononucleares tem o metal no centro de gravidade da molécula ou próximo ao centro. Metalomesógenos calamíticos foram obtidos de complexos metálicos com geometria linear e quadrado planar²⁹.

Os metalomesógenos calamíticos são tipicamente constituídos por núcleos rígidos (**A** e **B**), grupos de ligação (**Y**), cadeias terminais (**R**) e o átomo metálico (**M**). Na figura 19, está representado de maneira esquemática um metalomesógeno com geometria quadrado planar. Os ligantes similares normalmente se encontram em posições *trans* entre si, sendo que **L** deve ser um grupo compacto.

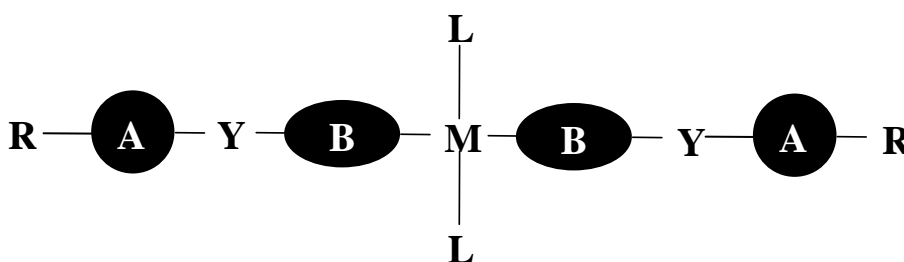


Figura 19. Representação esquemática de um metalomesógeno com geometria quadrado planar.

Maitlis e Bruce²⁹⁻³⁴ têm participado ativamente para a compreensão dos metalomesógenos desde 1987. Nesse período, eles estudaram um grande número de complexos. Na figura 20, está representada a estrutura geral de alguns destes compostos. Neste estudo foi variado o contra-íon (X) e o tamanho do grupo alquil (R).

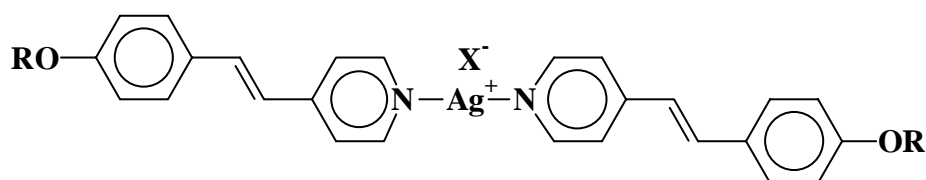


Figura 20. Representação esquemática de complexos de prata com ligante estilbazol.

Os compostos sintetizados com $X = BF_4^-$, NO_2^- e $CF_3SO_4^-$ mostram principalmente as mesofases esmélicas C e A, com as temperaturas de clareamento ou freqüente decomposição superiores a $240^\circ C$. Compostos com cadeias alquila curtas e $X = CF_3SO_4^-$ exibem a mesofase nemática³².

O interesse em obter metalomesógenos calamíticos com baixas temperaturas de transição emergiu também com Bruce, Maitlis e col.³⁷. Em 1990, eles sintetizaram moléculas assimétricas, que devem ter menor grau de empacotamento, resultando em uma diminuição da temperatura de fusão. Os dois complexos de paládio da figura 21 exibem mesomorfismo esmélico A. Nos metalomesógenos assimétricos, o metal não se encontra no centro de gravidade da molécula.

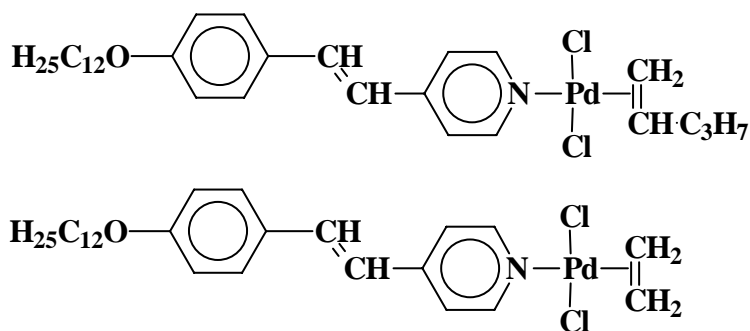


Figura 21. Complexos de paládio com ligante monoestilbazol.

2.1.3 Cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral com unidade mesogênica calamítica.

Considerando o critério de massa molecular, os cristais líquidos são divididos em duas categorias, os de baixa e os de alta massa molecular. Os cristais líquidos de alta massa molecular são denominados cristais líquidos poliméricos.

Os parâmetros indutores do mesomorfismo para os cristais líquidos poliméricos são os mesmos dos cristais líquidos de baixa massa molecular, e a unidade mesogênica pode ser do tipo calamítica ou discótica.

Os cristais líquidos poliméricos termotrópicos combinam o comportamento térmico dos cristais líquidos com as propriedades físicas dos polímeros. Como consequência, a fase líquida cristalina pode ser super-resfriada, visto que os polímeros normalmente mostram transição vítrea, não cristalizando a baixas temperaturas^{6,38}.

Muitos cristais líquidos poliméricos são obtidos quando o mesógeno é convenientemente funcionalizado com apropriados grupos **R** e **R'**, podendo ser sintetizados dois tipos de polímeros (figura 22). Se **R** e **R'** submetem-se a reação de condensação, a unidade mesogênica (monômero) leva à formação do polímero de cadeia principal (figura 22 - b). Cristal líquido polimérico de cadeia principal é aquele que repete a unidade mesogênica ao longo da cadeia principal.

Cristal líquido polimérico de cadeia lateral é denominado quando a unidade mesogênica está fixada ao lado da cadeia principal do polímero (figura 22 - a). Este polímero é obtido se **R** ou **R'** for capaz de realizar reação de adição^{6,38,39}.

Os cristais líquidos de cadeia lateral inicialmente foram relatados por Ringsdorf^{38,39}, em 1978. Para a síntese deste tipo de cristal líquido, são largamente utilizados mesógenos de baixa massa molecular, como já foi citado.

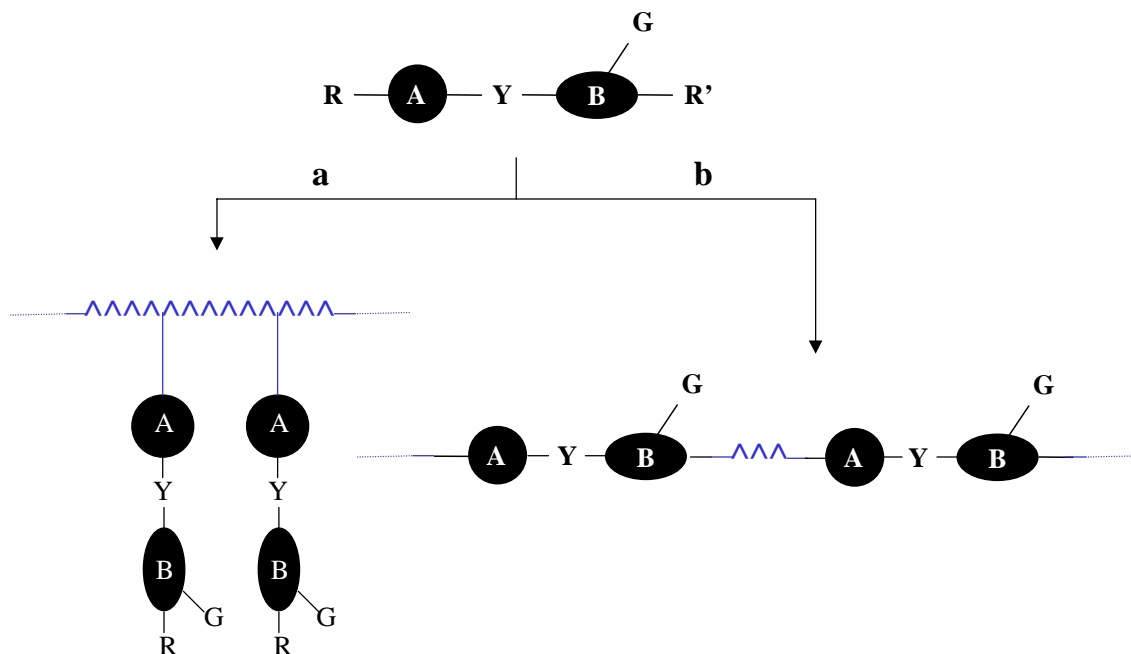


Figura 22. Representação esquemática da estrutura de homopolímeros: rota **a** leva ao homopolímero de cadeia lateral e a **b** ao homopolímero de cadeia principal.

A natureza estrutural da cadeia principal de cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral é variável, sendo que mesofases com ampla faixa de estabilidade térmica são favorecidas pelo uso de cadeia principal flexível. Os melhores resultados foram obtidos com polissiloxano, seguido pelo poliacrilato e polimetacrilato⁶. É possível obter um precursor de cristal líquido polimérico de cadeia lateral quando o grupo **R** ou **R'** do mesógeno representado na figura 22 for, por exemplo, um grupo acrilato.

A estereoquímica do polímero é importante, visto que quanto maior a estereoregularidade, maior é a tendência do polímero à cristalinidade, assim reduzindo a faixa de mesomorfismo.

O mesógeno é separado da cadeia principal do polímero através de um espaçador, usualmente grupos metilênicos e com grupos éster ou éter nos pontos de junção, como está representado na figura 23.

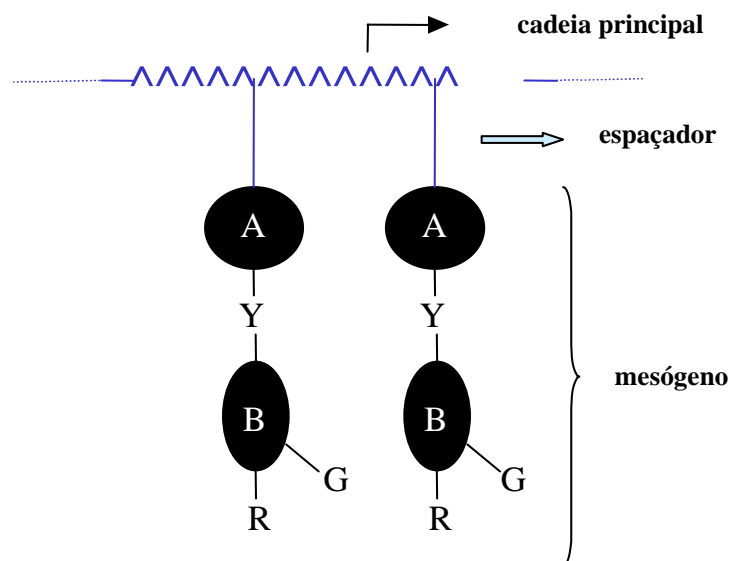


Figura 23. Representação esquemática de homopolímeros de cadeia lateral. A estrutura é formada pela cadeia principal, espaçador e o mesógeno.

O espaçador flexível tem como função separar o mesógeno da cadeia principal do polímero, permitindo ser tolerado no sistema um comportamento independente do mesógeno (orientação molecular) e da cadeia principal (arranjo aleatório). O comprimento do espaçador determina o tipo de mesofase, e a cadeia principal do polímero determina a estabilidade térmica do sistema⁶.

A grande maioria dos homopolímeros de cadeia lateral sintetizados possuem o grupo éster na seção rígida do mesógeno. Ringsdorf e col.⁴⁰, em 1982, informaram a síntese de uma série homóloga de poliacrilato de cadeia lateral (figura 24), variando o tamanho do grupo espaçador ($n = 2$ e 6) e do grupo terminal alcóxi ($R = \text{CH}_3$ e C_6H_{13}) do mesógeno. Para estes compostos foram observados polimorfismo nemático e esméctico.

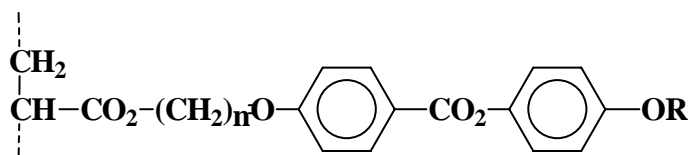


Figura 24. Estrutura geral da série de poli-4-alcóxifenil-4-acrilóiloxialquiloxibenzoato.

Davis e col.⁴¹, em 1991, relataram um novo composto poliacrilato de cadeia lateral com propriedade líquido-cristalina. Esse composto contém quatro grupos metilênicos no espaçador (figura 25) e o grupo terminal ciano. O composto apresenta uma ampla faixa nemática (g 57 N 120 I).

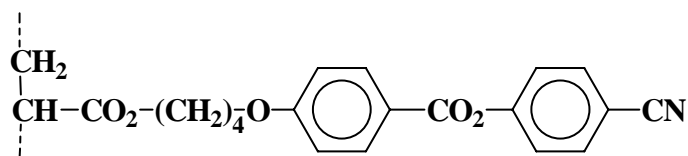


Figura 25. Estrutura do poli-4-cianofenil-4-acrilóiloxibutiloxibenzoato.

Existem poucos exemplos na literatura de homopolímeros com unidade tolano⁴²⁻⁴⁵. Chen e col.⁴², em 1993, relataram uma série de poliacrilatos de cadeia lateral, sendo a seção rígida cianotolano e espaçadores com $n = 2, 3, 4$ e 6 grupos metilênicos (figura 26). Todos os homólogos sintetizados apresentam mesomorfismo nemático.

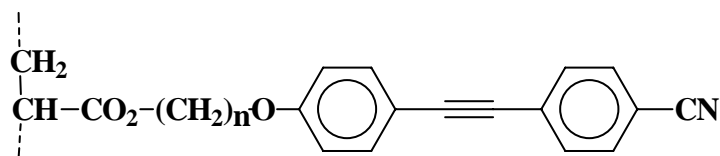


Figura 26. Estrutura geral dos poli-4-ciano-4-acrilóiloxialquiloxitolanos.

Analisando a tabela I, pode ser verificado que o aumento das unidades metilênicas no espaçador dos compostos poliacrilatos, proporciona mudanças no mesomorfismo, levando a um polimorfismo⁶.

Tabela I. A influência do espaçador nas propriedades mesomórficas do poli-4-metiloxifenil-4-acrilóiloxialquiloxibenzoato.

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_n \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{N} \end{array} $	Comportamento Térmico (°C)
0	S 255 I
2	g 120 N 152 I
6	C119 S 136 I
11	g 54 Sc 87 Sa 142 I

n: grupos metilênicos; C: sólido cristalino; S: mesofase esmética; N: mesofase nemática; g: temperatura de transição vítrea; I: líquido isotrópico.

Outro estudo realizado foi em compostos metacrilatos com unidade mesogênica bifenil e o grupo terminal ciano (figura 27), sendo que a diferença destes compostos está no grupo espaçador⁶.

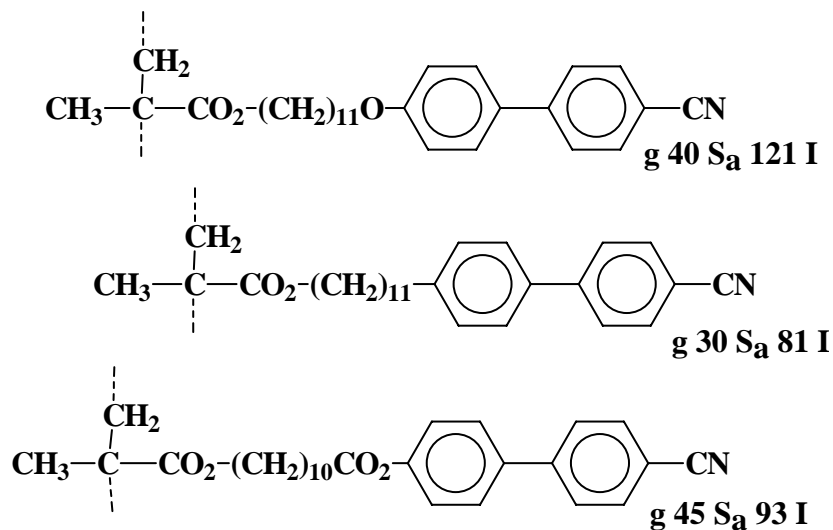


Figura 27. Série de poli-4-ciano-4-metacrilóiloxialquinoxidifenilato.

Todos os compostos apresentaram o mesmo mesomorfismo esmético A, sendo que a extensão de temperatura da faixa de transição variou.

Para cristais líquidos poliacrilatos, a tendência é que, compostos que não apresentam grupos metilênicos no espaçador geralmente apresentam mesofase esmética, como pode ser verificado nos compostos 1 e 2 na tabela II⁶. Quando o grupo espaçador é pequeno observa-se a mesofase nemática, e com o aumento ocorra o surgimento de mesofases esméticas. O composto 3 exibe apenas a mesofase nemática, enquanto que o composto 5 apresenta as mesofases esmética e nemática. Neste caso, o espaçador foi aumentado de 2 para 6 unidades metilênicas.

Em compostos com o mesmo tamanho de espaçador, à medida que aumenta o comprimento da cadeia terminal, o mesomorfismo nemático é suprimido, e o mesomorfismo esmético é acentuado. Este efeito pode ser observado comparando os compostos de número 3 e 4, e os compostos de número 5, 6 e 7 (tabela II).

Tabela II. A influência da cadeia terminal e do grupo espaçador no comportamento mesomórfico de compostos poli-4-alcoxi-4-acrilóiloxialquiloxidifenilato.

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC} - \text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_n \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OR} \\ \\ \text{R} \end{array} $			
Número	R	n	Temperatura de transição (C)
1	CH ₃	0	g 110 C 180 S 296 I
2	C ₄ H ₉	0	g 120 C 180 S 321 I
3	CH ₃	2	g 62 N 116 I
4	C ₄ H ₉	2	g 30 C 64 S 119 N 154 I
5	CH ₃	6	g 35 S 97 N 114 I
6	C ₄ H ₉	6	g 5 C 30 S 103 N 114 I
7	C ₆ H ₁₃	6	g 28 S 130 I

n: grupos metilênicos; g: temperatura de transição vitrea; C: sólido cristalino; S: mesofase esmética; N: mesofase nemática; I: líquido isotrópico.

Merlo e col.⁴⁶, em 1999, contribuíram com a síntese de poliacrilatos com cadeia terminal longa ($R = C_8H_{17}$ ou $C_{10}H_{21}$) para estudos comparativos. Analisando os dados da tabela III, fica evidente que a temperatura de transição e a natureza da mesofase são dependentes da massa molecular do polímero, bem como da cadeia terminal da unidade mesogênica. Comparando os dois primeiros compostos da tabela III, eles apresentam “estruturas iguais” e massas moleculares (M_n) diferentes. Isso torna claro que a mesma unidade mesogênica pode dar origem a homopolímeros com diferente mesomorfismo, se a massa molecular não for igual ou próxima. Comparando os homopolímeros de massas moleculares similares, mas de diferentes comprimentos da cadeia alcoxi ($n = 8$ e 10) também são observadas mudanças no estado líquido cristalino.

Tabela III. Temperaturas de transição ($^{\circ}C$) para os poli-4-alcoxifenil-4-acrilóiloxibutiloxibenzoato (C_nH_{2n+1} , $n = 8$ e 10).

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC} - \text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_4 \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \end{array} $										
n	Mn	C		Sc		Sa		N		I
8	3200	•	52,0	-	-	-	-	•	94	•
8	10768	•	56,0	•	127	•	143	-	-	•
10	10776	•	40,0	•	167	-	-	-	-	•

Mn: massa molecular, g/mol; n: número de carbonos; C: sólido cristalino; Sc: mesofase esmética C; Sa: mesofase esmética A; N: mesofase nemática; I: líquido isotrópico.

Os cristais líquidos poliméricos termotrópicos exibem mesofases à temperatura ambiente ou bem próximo dela, sendo esta uma característica importante para a síntese de novos materiais.

2.2. Identificação de mesofases

A identificação de uma mesofase ou do polimorfismo de um composto pode ser realizada pela combinação de várias técnicas experimentais. Dessas, devem ser salientadas a difração de raio-X, o estudo microscópico (análise de texturas), a investigação da miscibilidade de mesofases e calorimetria diferencial de varredura.

A técnica utilizada neste trabalho, para identificação de mesofase, foi essencialmente a observação microscópica de texturas. Esta técnica registra a imagem da textura através de fotomicrografia.

O método baseia-se numa das propriedades mais importantes dos cristais líquidos, a birrefringência. O reconhecimento das características particulares de cada textura tem suas origens associadas aos diferentes tipos de defeitos presentes em cada mesofase. Uma distorção estrutural, causada por um defeito, cria alterações na textura com dimensões suficientes para serem alcançadas em um microscópio de luz polarizada. Sob o ponto de vista ótico, os defeitos são vistos como descontinuidades do eixo ótico da mesofase.

A estabilização de um defeito em uma mesofase requer uma pequena quantidade de energia, quando comparada com as energias de estabilização de defeitos em cristais. A quantidade de energia necessária para estabilizar um defeito, o grau de ordem interna presente em um sistema, pode ser medida utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) ⁴⁷.

Uma mesofase não pode ser identificada pela análise de DSC, mas esta análise revela a temperatura de transição de fase de um material pela detecção da mudança de entalpia associada a cada transição de fase.

O DSC e a microscopia ótica são ferramentas complementares muito importantes para a identificação dos tipos de mesofases. Com o DSC é possível comparar os valores de energia associados a cada transição de fase com os informados na literatura, bem como permite estimar a estabilidade térmica do composto.

A transição do estado sólido-cristalino para líquido-cristalino ou para líquido-isotrópico envolve entalpias de 30 – 50kJ/mol aproximadamente. As transições de mesofases esmélicas (Sc ou Sa) para líquido-isotrópico estão associadas a valores de entalpias de 4 – 6kJ/mol. As transições nemáticas para líquido isotrópico possuem entalpias ainda menores, 0,25 – 2kJ/mol, devido ao menor ordenamento da mesofase, em que menos energia é requerida para a transição.

Os valores das entalpias correspondentes às transições de mesofase para mesofase, na maioria dos casos, são muito pequenas. Na transição da mesofase esmélica C para esmélica A, é de aproximadamente 0,30kJ/mol e na transição das mesofases esmélica A ou esmélica C para nemática é de 1kJ/mol, ou não são detectáveis.

As texturas observadas para um novo composto devem ser comparadas com as existentes na literatura¹², e, para a análise, são requeridas experiência e uma boa memória visual.

2.2.1. Textura da mesofase nemática

A textura típica para a mesofase nemática separa-se na forma de gotículas e exhibe regiões de extinção que freqüentemente será referida a estas como ramos *schlieren* (do inglês, *schlieren brushes*). Os pontos de singularidade são a origem das ramificações. Na textura, são observados dois tipos de pontos de singularidades, dos

quais um apresenta dois ramos que se originam do centro (figura 28, a), e outro, quatro ramos (figura 28, b).

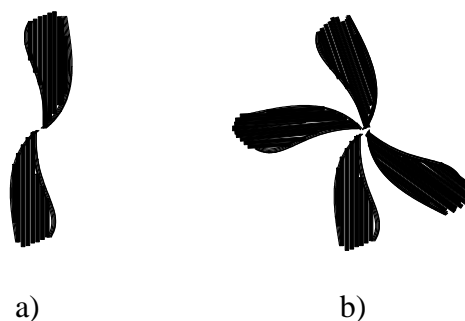


Figura 28. Representação de pontos de singularidade a) duas ramificações e b) quatro ramificações.

2.2.2. Textura da mesofase esmética A

Existem duas texturas microscópicas exibidas pela mesofase esmética A, a textura focal cônica na forma de leque (do inglês, fan) e a textura homeotrópica.

A textura focal cônica da mesofase esmética A separa-se na forma de bastonetes no resfriamento da mesofase nemática ou do líquido isotrópico. Os bastonetes coalescem e crescem para formar o domínio focal cônico. A formação dos cones dificilmente é visualizada, devido às deformações da germinação. O que realmente pode ser observado são regiões que se assemelham a leques.

A textura focal cônica ocorre para todos os polimorfismos esméticos, com exceção da mesofase esmética B.

A textura homeotrópica da mesofase esmética A é obtida do resfriamento do líquido isotrópico ou quando a lamínula é deslizada sobre a lâmina que contém a amostra. A textura é observada toda preta, com exceção na vizinhança de deformações, por exemplo, em torno de bolhas de ar ou partículas de impureza. Na textura homeotrópica, as moléculas estão alinhadas de maneira perpendicular à superfície, impedindo a passagem da luz. Esta textura tem grande importância experimental,

principalmente quando tem que ser identificada uma sequência de mesofases esmélicas. Esta textura é observada apenas em compostos cuja estrutura molecular está arranjada perpendicularmente ao plano da camada.

2.2.3. Textura da mesofase esmélica C

A mesofase esmélica C exibe duas texturas microscópicas, a textura *Schlieren* e a textura focal cônica (leque). Esta mesofase pode ser obtida pelo resfriamento do líquido isotrópico e das mesofases nemática, esmélica A e esmélica D. A mesofase pode exibir ambas texturas quando formada a partir do líquido isotrópico ou da mesofase nemática, mas, na maioria dos casos, a textura *Schlieren* é exibida com mais frequência do que a textura focal cônica.

Se a mesofase esmélica C é exibida no resfriamento da esmélica A, então a textura *Schlieren* será obtida a partir da textura homeotrópica e a textura leque quebrado (do inglês, broken fan) será obtida da textura focal cônica precedentes da esmélica A.

A textura *Schlieren* exibida pela mesofase esmélica C é similar à encontrada para a mesofase nemática, mas, neste caso, somente centros com quatro ramificações são observados (figura 28, b).

2.3. Aplicações de cristais líquidos

As duas mesofases que apresentam grandes aplicações são a nemática e a esmélica C quiral. A mesofase nemática permanece sendo a mais utilizada em mostradores de diferentes equipamentos, tais como telefones celulares, relógios digitais, agendas eletrônicas, brinquedos eletrônicos, etc. A mesofase esmélica C quiral atualmente é utilizada em mostradores de materiais alfanuméricos, telas de TV e

monitores de alta definição, impressoras, moduladores eletroóticos, sensores de temperatura, etc¹¹.

Aplicações dos cristais líquidos poliméricos são de interesse para vários segmentos da indústria, os quais associam estes materiais à fibras, plásticos e filmes ou são usados em moldes de injeção. Os compostos poliméricos mostram algumas vantagens quando comparados aos termotrópicos tradicionais (não-poliméricos), como superior resistência química, baixa flamabilidade, excelentes propriedades mecânicas, baixa absorção de água, alto uso em processos contínuos com temperatura³³.

A utilização prática dos metalomesógenos e suas potencialidades encontram-se no início, quando comparados com cristais líquidos termotrópicos tradicionais. A incorporação de cor, o paramagnetismo e a ferroeletricidade são algumas das propriedades oriundas da versatilidade destes materiais. Possíveis aplicações, que podem ser antecipadas, são como bloqueadores de radiação infravermelha, em aparelhos de laser, registradores térmicos e sensores químicos. Outra aplicação é em catálise homogênea; por exemplo, em síntese estereoespecífica, o ambiente químico do sítio catalítico determina a conformação do produto⁴⁸.

Compostos com propriedade líquido-cristalina têm sido gerados a partir de interações entre unidades moleculares que, por si, não apresentam este comportamento. Este processo está sendo estudado pela química supramolecular. A utilização das propriedades de sistemas polimoleculares organizados pode levar ao desenvolvimento de aparatos moleculares ou supramoleculares^{1,2}.

3. Objetivos

Embora as propriedades dos cristais líquidos sejam conhecidas há bastante tempo, na prática, sua exploração tecnológica tem sido limitada a alguns poucos compostos nematogênicos. Isto se deve, principalmente, à baixa disponibilidade de compostos mesomórficos estáveis e de faixas de temperatura de transição adequadas (temperatura ambiente) para as aplicações, além do pouco conhecimento sobre a formação e estabilidade das mesofases.

Ainda que o uso de cristais líquidos seja consagrado, a busca de menor tempo de resposta, melhor estabilidade química e maior faixa de temperatura de operação motiva os pesquisadores para o desenvolvimento de novos nemáticos (torcidos) e mesofases ferroelétricas, com maior eficiência de operação. Outra motivação encontra-se nas potencialidades dos cristais líquidos, que podem ser ampliadas pela adição de um metal em sua estrutura. Os metalomesógenos abrem um frutífero e promissor campo de pesquisa aos artistas da ciência e novas possibilidades de aplicações tecnológicas. A incorporação de cor, paramagnetismo e ferroeletricidade são apenas alguns exemplos da versatilidade destes materiais, pelo uso adequado de metais e ligantes.

Neste contexto, o objetivo geral do trabalho é a síntese e caracterização de novos materiais moleculares, visando a compreensão dos princípios fundamentais dos sistemas metalomesógenos e controle de suas propriedades macroscópicas. A flexibilidade dos sistemas desenhados na figura 29 permitirá:

- realizar um estudo sistemático da relação anisometria geométrica (comprimento/largura) e comportamento mesomórfico;

- comparar o comportamento mesomórfico com sistemas isoeletrônicos e isogeométricos;
- introduzir variações de caráter eletrônico na geometria do ligante e do complexo, assim possibilitando estudar os efeitos de substituintes laterais (metoxi, nitro);
- verificar a eficiência do anel tetrazol na geração do mesomorfismo.

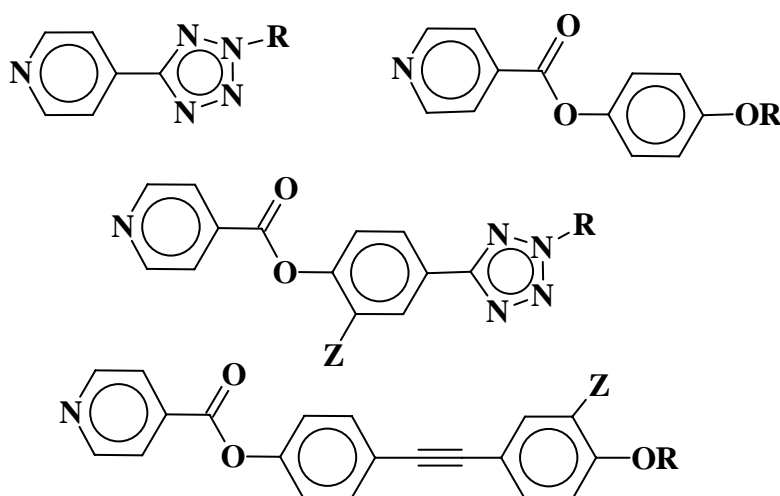


Figura 29. Representação esquemática das estruturas dos ligantes sintetizados.

Outro grande objetivo proposto é a síntese e caracterização de compostos que apresentem nas suas estruturas as unidades tolano e tetrazol, visando a obtenção de sistemas ideais para a geração de mesomorfismo nemático ou esmétrico C em temperaturas apropriadas para aplicações.

O anel tetrazol 2,5-disubstituído altera a linearidade e a polarizabilidade dos compostos que se propõem na figura 30. Assim, especula-se que estas modificações contribuam para um empacotamento cristalino e arranjo mesomórfico debilitado, conduzindo a sistemas de baixa temperatura.

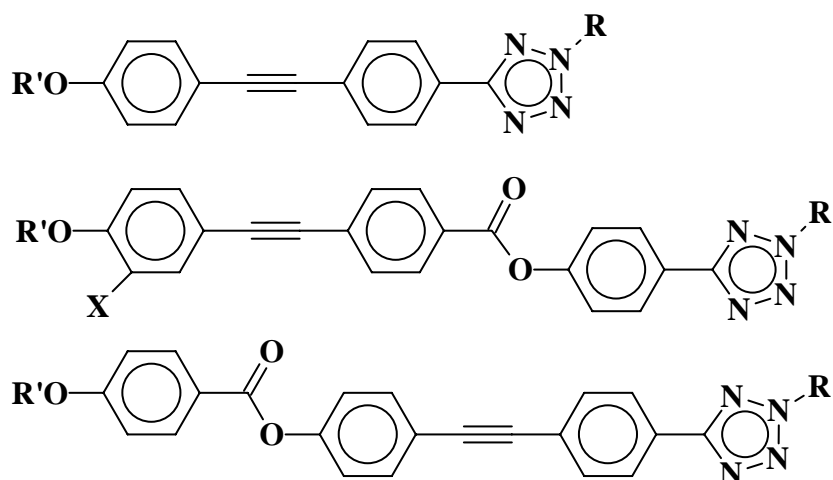


Figura 30. Representação esquemática dos compostos sintetizados com as unidades tolano e tetrazol.

É também objetivo do trabalho funcionalizar o sistema feniltetrazol com o grupo acrilato, preparando um monômero (figura 31) que possa ser polimerizado por reação via radical livre para o correspondente homopolímero, visando estudar as propriedades mesomórficas dos compostos.

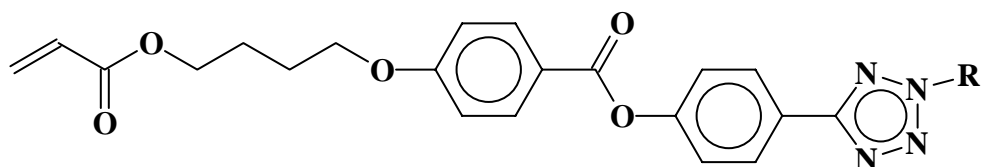


Figura 31. Representação esquemática do 4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**33**).

4. Resultados e Discussão

A discussão dos resultados foi dividida em tópicos para facilitar o desenvolvimento dos assuntos. São estes:

1. Os heteroaromáticos piridina e tetrazol;
2. Síntese de ligantes calamíticos, seus correspondentes complexos de prata e paládio e alguns derivados N-óxido;
3. Síntese de compostos calamíticos;
4. Síntese do monômero com a unidade feniltetrazol e do respectivo homopolímero.

A discussão dos resultados abrange a síntese, caracterização e propriedades térmicas dos compostos alvos.

4.1. Os heteroaromáticos piridina e tetrazol.

Na química orgânica, são conhecidos compostos cíclicos com grande diversidade de estruturas carbônicas, quando possuem um heteroátomo na estrutura são então denominados de heterocíclicos. Estes compostos têm uma ampla aplicação, sendo predominante nas áreas da agricultura, veterinária, farmacologia e bioquímica⁵¹.

A piridina é um dos heterocíclicos mais comuns, têm um átomo de nitrogênio no anel. A presença do heteroátomo provoca uma leve distorção na geometria hexagonal do sistema cíclico, visto que a ligação carbono-nitrogênio é mais curta que a ligação carbono-carbono^{49,50}.

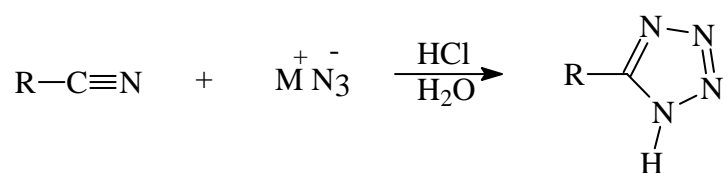
Analizando os seis orbitais atômicos que constituem o sistema π da piridina, observa-se que é isoeletrônico ao do benzeno. A estrutura apresenta cinco átomos de

carbono com hibridização sp^2 , nos quais estão ligados cinco átomos de hidrogênio. A piridina apresenta um átomo de nitrogênio com hibridização sp^2 , que possui um par de elétrons isolado no plano do anel e que não está envolvido no sistema aromático. O par de elétrons isolado é responsável pelas propriedades básicas da piridina ($pK_a = 8,6$ para o íon piridínio) e forma sais de piridínio estáveis na presença de ácidos. O átomo de nitrogênio pode agir como nucleófilo, sofrendo alquilação, e também pode ser transformado em seu N-óxido^{49,50}.

A piridina e seus derivados têm sido utilizados em interessantes estudos, como ligantes na formação de compostos de coordenação²⁹⁻³⁴.

Recentes descobertas das propriedades mesomórficas em moléculas contendo a unidade tetrazol, ampliam a importância desses compostos no que diz respeito ao desenvolvimento da ciência de materiais, como consequência de suas interessantes características físicas e químicas, principalmente sua estabilidade térmica e química.

A rota mais intensamente utilizada para preparação de tetrazóis 5-substituídos é a reação de adição 1,3-dipolar do ânion azoteto (N_3^-) a nitrilas, descrita no esquema 1.



Esquema 1. Representação geral da reação de adição entre uma nitrila e o ânion azoteto fornecendo o anel tetrazol 5-substituído.

A reação é sensível à natureza do cátion (M^+), desenvolve-se satisfatoriamente em solventes polares apróticos, *N,N*-dimetilformamida ou dimetilsulfóxido, e com grupos (-R) retiradores de elétrons.

O mecanismo proposto por Finnegan e col.⁵², em 1958, fundamenta-se no ataque nucleofílico do íon azoteto sobre o carbono do grupo nitrila, formando o intermediário

iminoazida, o qual cicliza em etapa subsequente ao anel tetrazólico. Atualmente, é evidente que a formação do anel tetrazol ocorre através de uma reação de cicloadição 1,3-dipolar⁵⁴.

O íon azoteto é representado por um sistema de elétrons π deslocalizados (esquema 2). Existem três estruturas canônicas ressonantes que contribuem para sua estabilidade.



Esquema 2. Estruturas canônicas ressonantes que contribuem para a estabilidade do íon azoteto.

Os sais azoteto de metais alcalinos são estáveis, sendo possível usá-los em laboratório. É importante ressaltar a elevada toxicidade do azoteto de sódio, com máxima concentração tolerada de 0,2mg/m³ no ar. Esta é maior que a toxicidade do cianeto de potássio, com máxima concentração tolerada de 5mg/m³ no ar⁵³.

O anel tetrazólico constitui-se num sistema do tipo 6- π azapirrol, com duas formas tautoméricas em equilíbrio, (I e II, figura 32)⁵⁵.

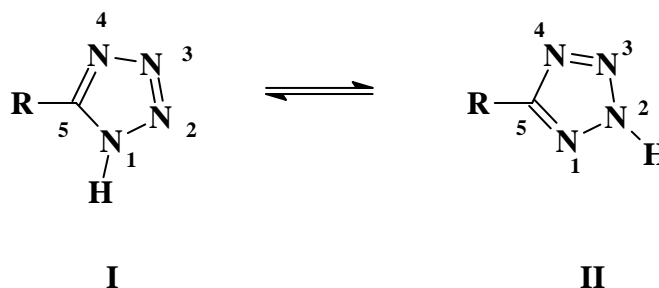


Figura 32. Formas tautoméricas do anel tetrazólico.

Cada forma tautomérica apresenta cinco orbitais atômicos que constituem o sistema π do anel tetrazólico, três átomos de nitrogênio têm um par de elétrons isolado em um orbital de hibridização do tipo sp^2 , e o quarto nitrogênio também de hibridização

do tipo sp^2 apresenta o par de elétrons localizado num orbital “ p ” e faz parte do sistema π aromático.

O anel tetrazol (-CN₄H) representa o análogo formal nitrogenado do grupo carboxílico (-CO₂H), igualmente no comportamento ácido característico. Em geral, 5-ariltetrazóis são ácidos sensivelmente mais fortes que seus benzóicos relacionados, devido ao incremento na estabilização por ressonância do ânion tetrazolato e a uma maior solvatação deste em relação ao íon carboxilato (tabela IV).

Tabela IV. Acidez comparativa de ácidos 5-ariltetrazólicos (XC₆H₄CN₄H) e ácidos benzóicos (XC₆H₄CO₂H) em H₂O/EtOH 50%.

Substituinte X	Ácido tetrazólico $K_a \times 10^5$	Ácido benzóico $K_a \times 10^5$
H	1,05	0,178
<i>p</i> -Me	0,67	0,115
<i>p</i> -MeO	0,56	0,085
<i>p</i> -Br	2,06	0,447
<i>p</i> -NO ₂	20,20	2,95

Os tetrazolatos III e IV (figura 33) constituem as espécies aniônicas do sistema tetrazólico e possuem elevado caráter nucleofílico.

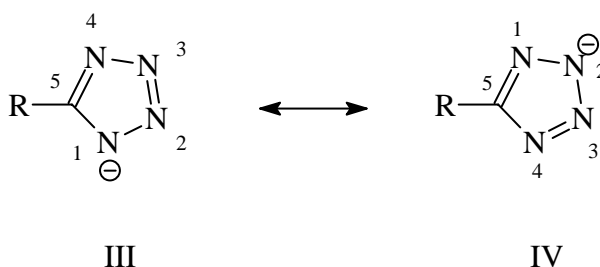


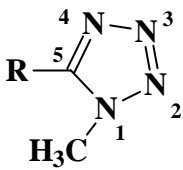
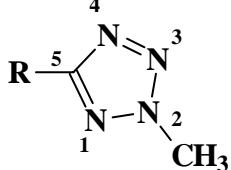
Figura 33. Representação das principais formas ressonantes do ânion tetrazolato.

O caráter nucleofílico de tais íons tem sido estudado em reações de alquilação, principalmente com haletos de alquila^{55,83}. Seus produtos são misturas dos isômeros

alquilados em N1 e N2, de proporções relativas dependentes, sobretudo, das condições reacionais, da influência do substituinte da posição 5 do anel tetrazol e da estrutura do agente alquilante. De fato, há informações na literatura que, com iodeto ou brometo de metila, isola-se uma mistura de regioisômeros⁵². Certamente, uma reação de alquilação do tipo S_N2 depende fortemente de requerimentos estérico e eletrônico, tanto do agente alquilante quanto do nucleófilo.

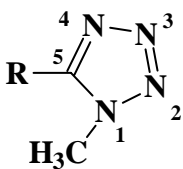
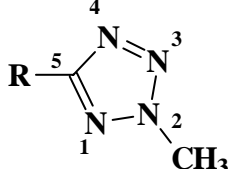
A presença da mistura de regioisômeros é possível de ser identificada e caracterizada por espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C. Nos espectros de RMN ¹H e ¹³C, o deslocamento químico é diferenciado para os compostos isoméricos. Os hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao N1 estão mais blindados, cerca de 0,15 a 0,35ppm, em relação ao seus correspondentes N2. O átomo de carbono ligado ao N1 também está mais blindado, cerca de 5,0 a 10,0ppm, em relação ao seu correspondente ligado em N2 (tabela V)^{55,56}.

Tabela V. Deslocamento químico (δ, ppm) dos hidrogênios e do carbono do grupo metila nos N-metiltetrazóis, solvente DMSO e referência interna TMS.

Substituinte R				
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
Cl	4,24	34,11	4,52	39 - 41
4'-ClC ₆ H ₄	4,20	35,10	4,40	39,70
2', 6'-Cl ₂ C ₆ H ₃	3,98	33,70	4,52	39,90
H	4,27	33,70	4,46	38,80
Me	4,10	33,15	4,30	39 - 41
NH ₂	3,82	31,40	4,16	39 - 41

O deslocamento químico do carbono do anel tetrazol com N1 ou N2 substituído é diferente. Na tabela VI, pode ser observada a distinção dos valores entre as formas isoméricas N1R e N2R para o átomo de carbono de compostos tetrazólicos conhecidos.

Tabela VI. Deslocamento químico do carbono (RMN ^{13}C) nos N-metiltetrazóis isoméricos, solvente DMSO e referência interna TMS.

Substituente R		
	δ (ppm)	δ (ppm)
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	154,1	164,3
C ₆ H ₅	154,2	164,2
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	153,1	163,3
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	152,7	162,5

4.2. Síntese de ligantes calamíticos, seus correspondentes complexos de prata e paládio e alguns derivados N-óxido.

Neste tópico, descreve-se o desenho e a síntese de novos ligantes, que são:

- 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a,b**);
- isonicotinato de 4-alcoxifenila (**5a,b**);
- isonicotinato de 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11a,b,c**);
- isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila (**14b**).

O interesse na preparação de ligantes derivados da piridina reside em explorar a capacidade destes compostos de formar seus respectivos N-óxidos e complexos

metálicos de prata e paládio. As estruturas dos ligantes sintetizados encontram-se na figura 34.

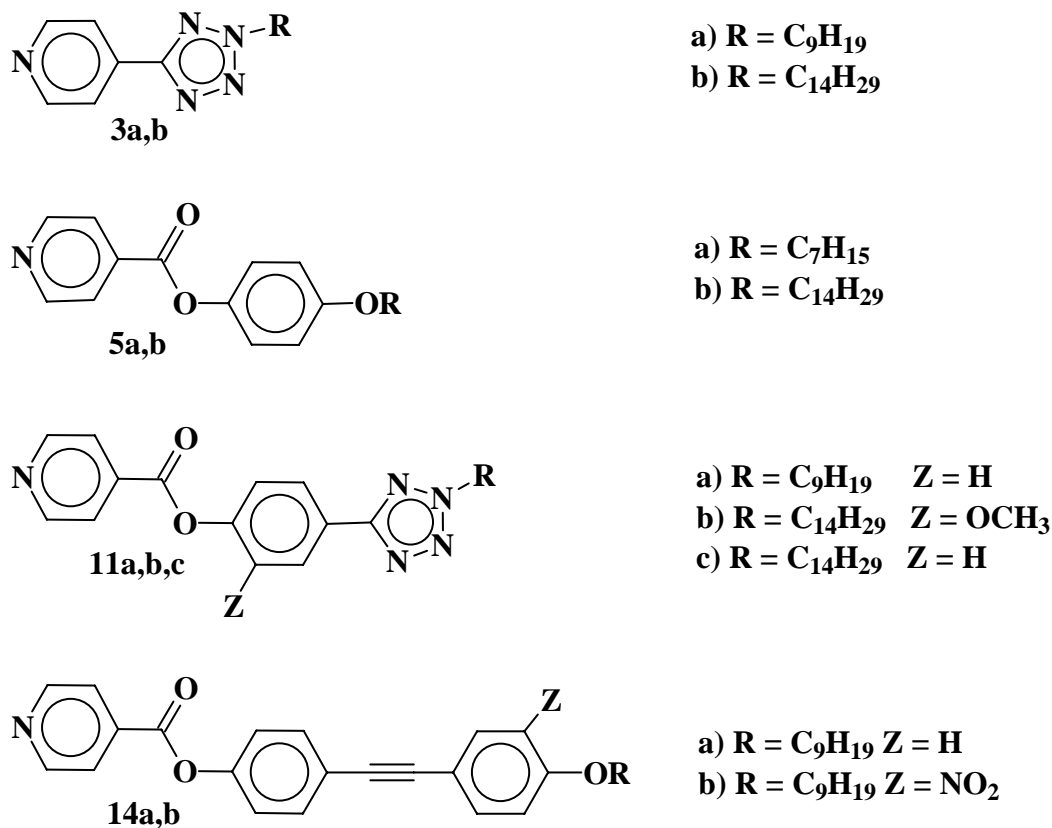


Figura 34. Estrutura geral dos ligantes sintetizados.

Estes ligantes apresentam algumas características estruturais desejáveis dos compostos calamíticos para o surgimento do mesomorfismo. Todas as moléculas possuem núcleos rígidos, devido a presença de dois ou mais anéis aromáticos (tetrazol, piridina e benzeno) e grupos de ligação (carboxilato e acetileno).

Estudos comparativos permitirão estabelecer alguma relação entre o comprimento do núcleo rígido e as propriedades mesomórficas. Os ligantes sintetizados apresentam um comprimento crescente do núcleo rígido de 7,2 a 16,1Å, como pode ser verificado na figura 35.

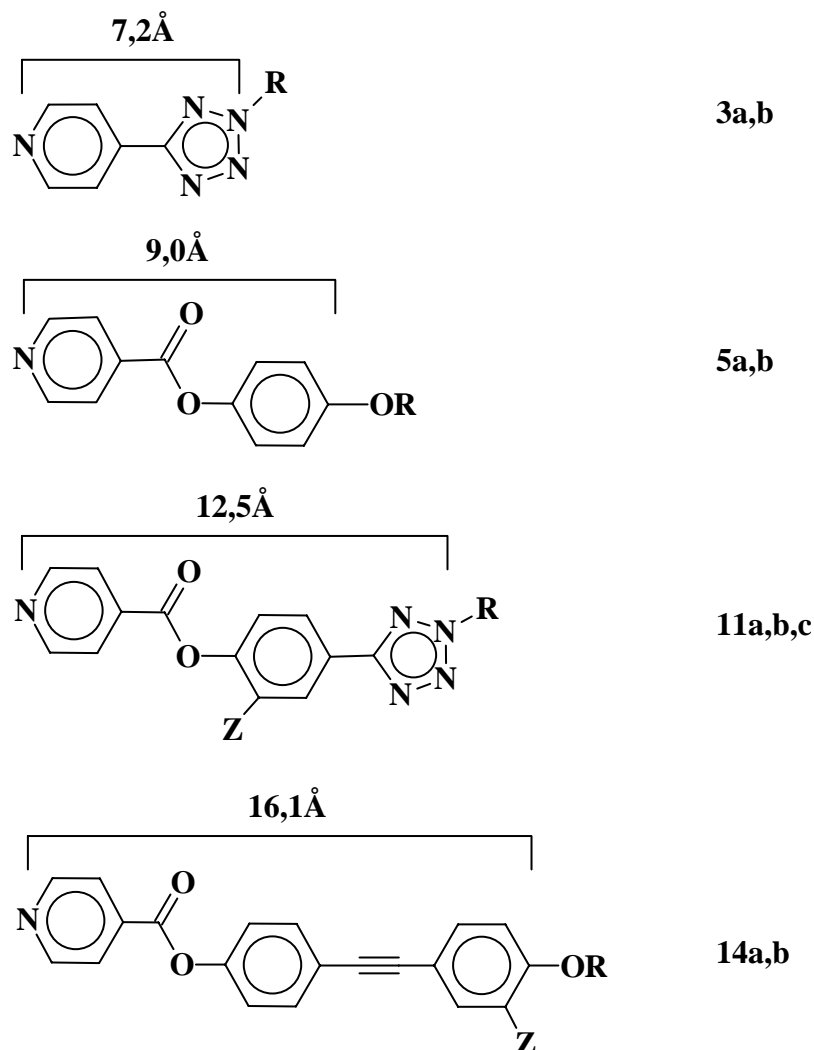


Figura 35. Comprimento do núcleo rígido dos ligantes sintetizados. Os valores foram estimados com base no banco de dados CAMBRIG.

A presença do grupo carboxilato entre anéis aromáticos auxilia na formação da mesofase. Este grupo mantém a linearidade da molécula e introduz um momento dipolar transversal ao eixo molecular aumentando as interações intermoleculares e, conseqüentemente, tornando favorável o surgimento do mesomorfismo.

Nos compostos **3a,b** e **11a,b,c** propostos, há um desvio da linearidade nas moléculas provocado pela diss substituição do anel tetrazol. Este desvio da linearidade tem por finalidade enfraquecer o empacotamento da rede cristalina e, como conseqüência, diminuir a temperatura de fusão, sem extinguir o mesomorfismo.

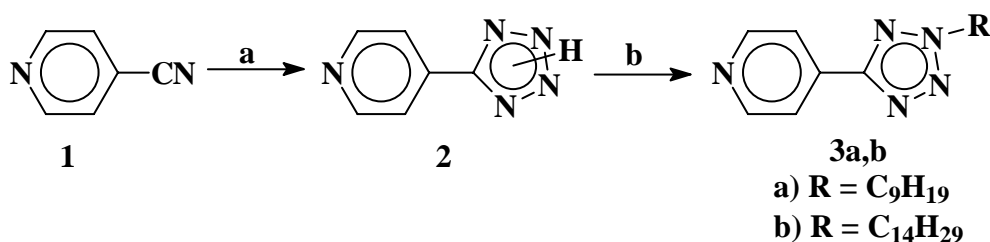
Cadeias terminais longas, alquila ou alcóxi, nas extremidades da molécula também auxiliam para a formação de mesofase. Deve ser ressaltado que a ausência de um grupo terminal, seja um grupo alquila/alcóxi ou um grupo polar compacto, pode comprometer o surgimento do mesomorfismo nestes ligantes.

Existe ainda a possibilidade de modificação dos ligantes pela preparação dos correspondentes N-óxidos ou seus respectivos complexos de prata(I) e paládio(II).

O grupo N-óxido fornece um momento dipolar longitudinal forte na molécula, favorecendo o surgimento da mesofase nemática. Por outro lado, com a preparação dos complexos, o comprimento do núcleo rígido da molécula vai ser aumentado e os complexos terão cadeias terminais alquilas, apropriadas para o surgimento do mesomorfismo esméctico.

As rotas sintéticas usadas para preparar os ligantes **3a,b**, **5a,b**, **11a,b,c** e **14a,b** estão descritas nos esquemas 3, 4, 5 e 6.

No esquema 3, a síntese dos ligantes, 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a**) e 4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3b**), foram realizadas através da preparação do 4-(2H-tetrazol-5-il)piridina (**2**), seguida por uma reação de alquilação no anel tetrazol.



a) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; b) RBr , K_2CO_3 , butanona.

Esquema 3. Rota sintética adotada para os 4-(2-alquil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a,b**).

O composto **2** foi obtido com rendimento de 70% a partir da reação da 4-cianopiridina (**1**) com azida de sódio e cloreto de amônio em dimetilformamida. A

identificação deste composto foi realizada pela observação de um conjunto de bandas largas de absorção no I.V., na região de 3.300 a 2.500cm^{-1} , característico da vibração $\text{CN}_4\text{-H}$. Outra evidência do composto é a ausência da banda na região de 2.230cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$). A descrição completa dos dados espectroscópicos do composto encontra-se na parte experimental.

A utilização do sal de amônio (NH_4Cl) para reforçar o caráter nucleofílico da azida apresentou a desvantagem de sublimar a espécie gerada *in situ*, NH_4N_3 . A azida de amônio foi mecanicamente retornada ao balão reacional. Para compensar a quantidade sublimada foi usado um excesso dos reagentes formadores da azida de amônio.

A etapa de alquilação do 4-(2H-tetrazol-5-il)piridina (**2**) é realizada com brometo de nonila ou de tetradecila, levando à formação dos ligantes **3a** e **3b**, com rendimentos de 70 e 75%, respectivamente.

A reação de alquilação do anel tetrazol merece um comentário especial, visto que o ânion tetrazolato é um sistema ambidentado, podendo ocorrer reação de alquilação nas posições N1 ou N2, fornecendo mistura de produtos isoméricos, regioisômeros. O principal fator de influência na determinação da posição de alquilação ($\text{S}_{\text{N}}2$) diz respeito aos requerimentos estereo-eletrônicos, tanto do agente alquilante (brometo de nonila ou tetradecila) quanto do grupo substituinte (piridil) do nucleófilo. Assim, nossas reações de alquilação do anel tetrazol, por ter sido espacialmente mais acessível, ocorreram no nitrogênio N2.

Os espectros de RMN de hidrogênio de 200MHz e de carbono de 50MHz do ligante 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a**) mostraram-se consistentes com a estrutura e encontram-se nas figuras 36 e 37.

Analisando o espectro de RMN ^1H (200MHz) do composto **3a** pode ser verificado dois dupletos centrados em 8,80 e 8,00ppm referentes aos quatro hidrogênios aromáticos que fazem parte do sistema AA'XX' ($\Delta\nu/J > 6$), sendo que a constante de acoplamento, $J_{AX} = J_{A'X'}$, é de 6,0Hz. Outros sinais claros no espectro são: um triplete referente aos hidrogênios do grupo metilênico vizinho ao N2 (-NCH₂CH₂-) em 4,68ppm com $J = 7,1\text{Hz}$, um quinteto referente aos hidrogênios do segundo grupo metilênico (-NCH₂CH₂-) em 2,07ppm, os demais sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática estão na região de 1,60 a 1,20ppm do espectro e o triplete dos hidrogênios do grupo metila em 0,87ppm com $J = 6,7\text{Hz}$.

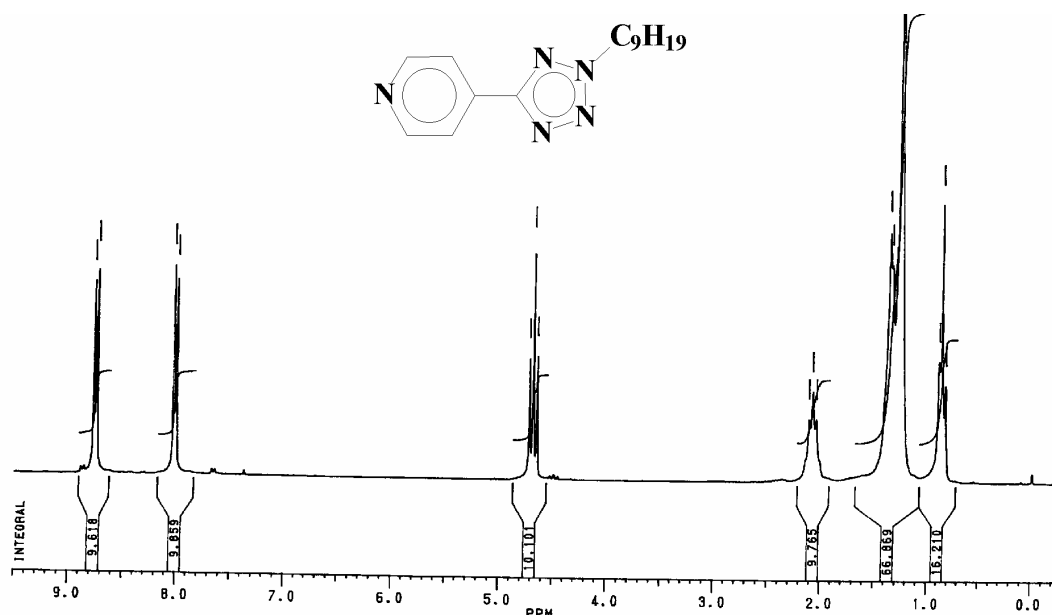


Figura 36. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, **3a**.

No espectro de RMN ^{13}C de 50MHz do ligante **3a**, pode-se verificar quatro sinais na região aromática, que correspondem aos átomos de carbono C1, C2, C3 e C4. Os carbonos C1 e C2 são terciários e correspondem aos sinais de 150,36 e 120,48ppm, respectivamente. O C1 está mais desblindado por estar ligado ao átomo de nitrogênio da piridina. Os dois carbonos quaternários aparecem os sinais no espectro em 162,72ppm

(-CN₄-) e 134,66ppm. O sinal em 53,24ppm é atribuído ao carbono vizinho ao nitrogênio (-NCH₂-) da cadeia alifática, sendo que os demais carbonos metilênicos da cadeia alifática estão entre 31,52 a 22,37ppm do espectro e o carbono do grupo metila aparece em 13,83ppm.

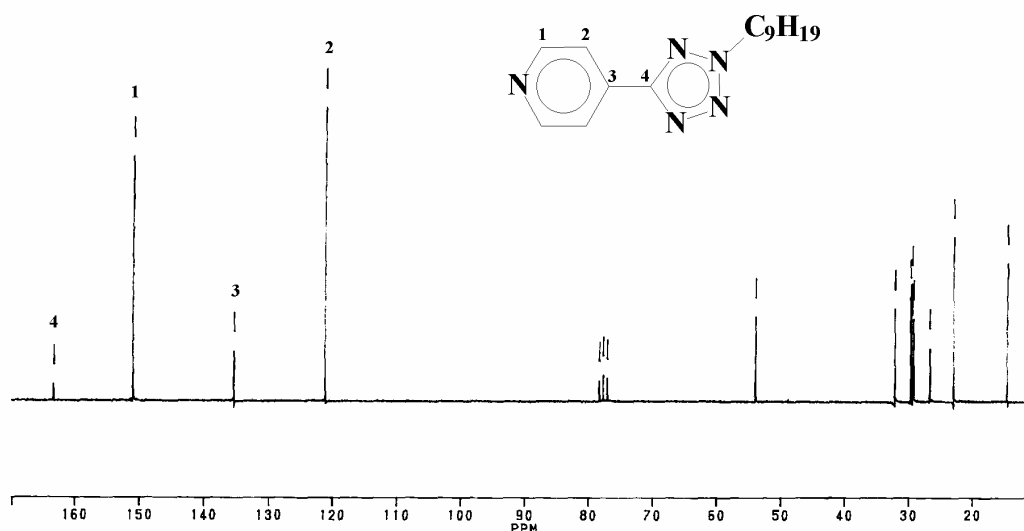
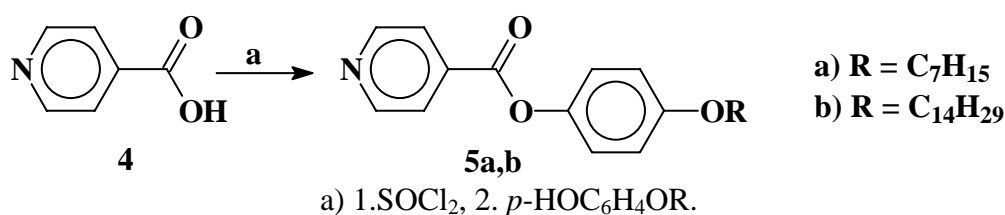


Figura 37. Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃, 50MHz) do 4-(2-nonyl-2H-tetrazol-5-il)piridina, **3a**.

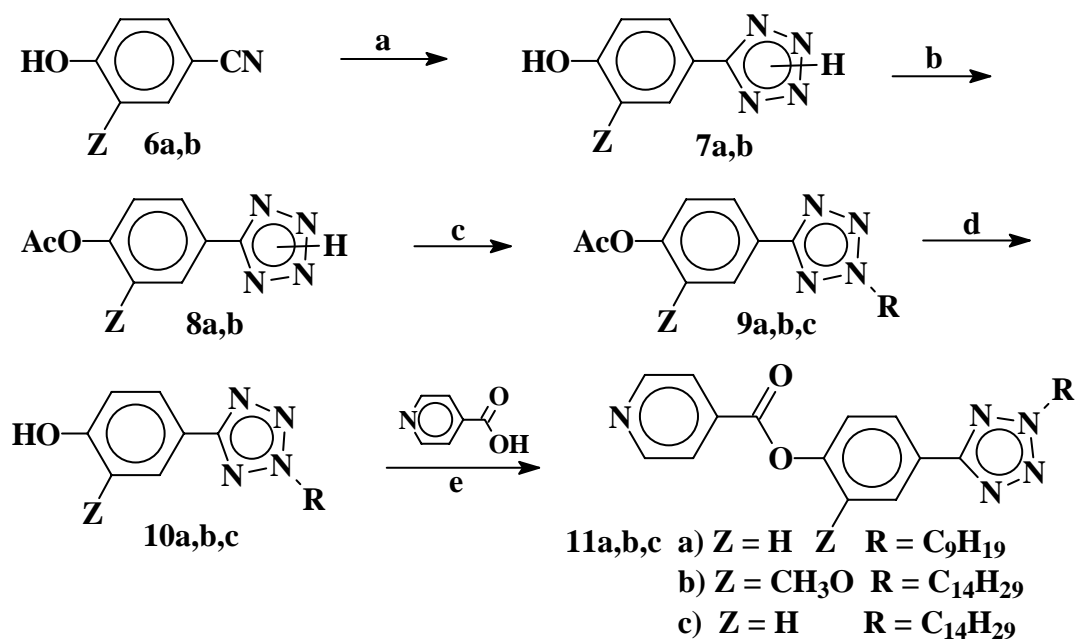
A regioseletividade da reação de alquilação foi confirmada pela análise do espectro de RMN ¹³C do ligante 4-(2-nonyl-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a**). O deslocamento químico do átomo de carbono do anel tetrazol revela a presença de um dos regioisômeros. Para o ligante **3a**, o deslocamento químico deste átomo de carbono é de 162,72ppm (figura 37). Este valor quando comparado com os valores encontrados por Butler e Garvin^{55,56} para sistemas similares, está de acordo com o deslocamento químico do regioisômero alquilado em N2.

Os ligantes isonicotinato de 4-heptiloxifenila (**5a**) e isonicotinato de 4-tetradeciloxifenila (**5b**) foram preparados pela reação de esterificação do cloreto do ácido isonicotínico com *p*-heptiloxifenol ou *p*-tetradeciloxifenol, como descrito no esquema 4⁵⁷. O rendimento dos ligantes **5a,b** foi de 62 e 70%, respectivamente.



Esquema 4. Rota sintética adotada para os isonicotinatos de 4-alcóxifenila (**5a,b**).

Os ligantes isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11a**), isonicotinato de 2-metoxi-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11b**) e isonicotinato de 4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11c**), foram preparados seguindo a rota sintética traçada no esquema 5.



a) NaN₃, NH₄Cl, DMF; b) Ac₂O, NaOH, H₂O; c) RBr, K₂CO₃, butanona;
d) 1. NaOH, H₂O, EtOH, 2. HCl; e) 1. SOCl₂, 2. THF, py, Δ.

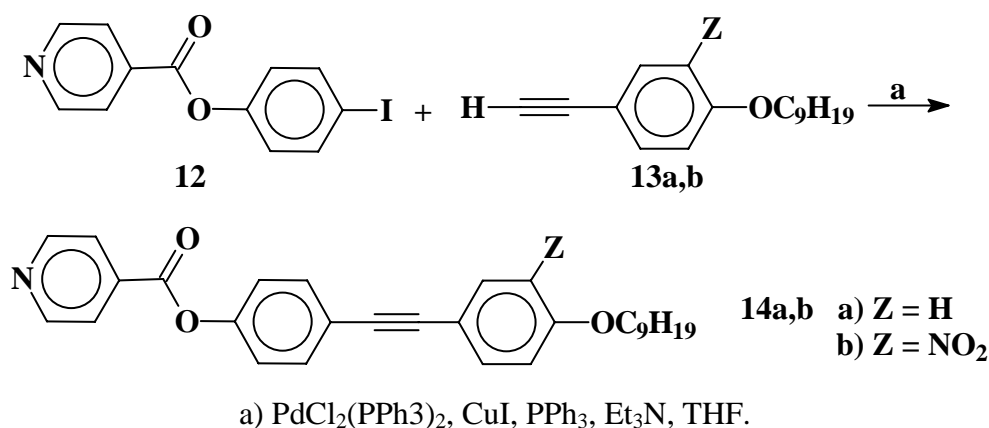
Esquema 5. Rota sintética adotada para os isonicotinatos de 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11a,b,c**).

Na primeira etapa da síntese dos ligantes **11a,b,c**, foram obtidos os ariltetrazóis (**7a,b**) pela reação do correspondente hidroxiarilnitrila (**6a,b**) com azida de sódio, cloreto de amônio em DMF. Na segunda etapa, foi realizada a proteção dos

grupos hidroxilas fenólicos. A proteção foi necessária para realizar a N-alquilação do anel tetrazol na terceira etapa da síntese. Após a alquilação, procedeu-se à desproteção do grupo hidroxila levando à formação dos correspondentes fenóis **10a,b,c**. Os fenóis foram obtidos com um rendimento total de síntese de 55%.

A última etapa, que corresponde à obtenção dos ligantes **11a,b,c**, foi a reação de esterificação do cloreto do ácido isonicotínico com o fenol apropriado. Os ligantes **11a,b,c** foram obtidos com rendimentos de 60%.

A metodologia proposta para a síntese dos ligantes isonicotinato de 4-(4-noniloxifeniletinil)fenila (**14a**) e isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila (**14b**), está descrita no esquema 6 e envolve uma reação de acoplamento entre alquinos terminais (**13a,b**) e o iodeto de arila (**12**).



Esquema 6. Rota sintética adotada para o isonicotinato de 4-(4-noniloxifeniletinil)fenila (**14a**) e isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila (**14b**).

Apenas o composto **14b** obteve-se com sucesso, e rendimento de 53%.

Independente das características estruturais, todos os ligantes sintetizados não exibiram mesomorfismo. Contudo, explora-se a capacidade destes compostos em gerar mesomorfismo, transformando-os nos correspondentes N-óxidos.

Algumas ponderações devem ser feitas quanto às tentativas de obtenção dos N-óxidos, sendo que, para cada metodologia testada, as condições reacionais foram variadas, por exemplo, o solvente, a temperatura ou o tempo reacional. Todas as condições testadas foram realizadas com o ligante **5a**.

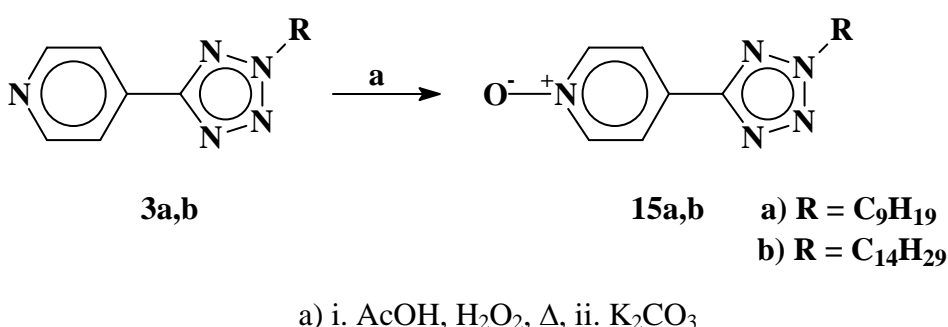
A primeira reação testada foi realizada com ácido acético e peróxido de hidrogênio. Nesta condição, inevitavelmente hidrolisou-se o ligante⁶⁸. Outras alternativas concentraram-se na mudança do agente oxidante, foram usados o ácido metacloroperbenzóico^{69a} (MCPBA), o monoperoxiftalato de magnésio hexa-hidratado^{69b} (MMPP) e o ácido trifluoroacético anidro (TFAA) na presença do complexo peróxido de hidrogênio-uréia^{69c} (UHP). Nas tentativas de preparar o N-óxido, utilizando como agente oxidante o MCPBA e o MMPP, os produtos desejados não foram isolados e, quando foi usado o TFAA na presença de UHP, o reagente de partida (**5a**) foi recuperado. Com exceção dos N-óxidos derivados dos ligantes **3a,b**, todas as outras tentativas de se obter os N-óxidos foram frustradas e estão resumidas na tabela VII.

Tabela VII. Metodologias utilizadas na tentativa de se obter os derivados N-óxidos.

Agente oxidante	Solvente (mL)	Temperatura (°C)	Tempo reacional (h)	Composto isolado
CH ₃ CO ₂ H, H ₂ O ₂ ⁶⁸	Ácido acético	80	20	Fenol
CH ₃ CO ₂ H, H ₂ O ₂	Ácido acético	80	8	Fenol
CH ₃ CO ₂ H, H ₂ O ₂	Ácido acético	t.a.	30	Reagente
MCPBA ^{69a}	CH ₃ CO ₂ Et	t.a.	0,5	Reagente
MCPBA ^{69a}	CH ₃ CO ₂ Et	t.a.	5	Reagente
MMPP ^{69b}	CH ₃ OH	t.a.	4	Reagente
TFAA, UHP ^{69c}	CH ₃ CN	t.a.	5	Reagente

A última tentativa de preparar os N-óxidos alvos foi através da reação de esterificação do correspondente N-óxido do ácido isonicotínico com os respectivos fenóis. Porém todas as tentativas de esterificação foram frustradas. O N-óxido do ácido isonicotínico foi insolúvel em SOCl_2 , CH_2Cl_2 , THF e DMSO, entre outros solventes.

A conversão dos ligantes **3a,b** em seus respectivos N-óxidos, 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15a**) e 1-óxido-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15b**) foi realizada de acordo com o esquema 7, método descrito por Corey e col⁶⁸.



Esquema 7. Rota sintética adotada para os 1-óxido-4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15a,b**).

Os ligantes **3a,b** foram aquecidos com peróxido de hidrogênio e ácido acético por 24 horas, formando os N-óxidos desejados com rendimento de 90%. Os dados analíticos e espectroscópicos de RMN são consistentes com a formação do N-óxido no nitrogênio do anel piridina.

Analisando o espectro de RMN ¹H de 200MHz para o 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15a**) podem ser verificados dois dupletos centrados em 8,30 e 8,00ppm referentes aos quatro hidrogênios aromáticos que fazem parte do sistema AA'XX' ($\Delta\nu/J > 6$), sendo que a constante de acoplamento, $J_{AB} = J_{A'B'}$, é de 7,2Hz. Outros sinais atribuídos no espectro são: um tripleto (-NCH₂CH₂-) em 4,67ppm com $J = 7,1\text{Hz}$, um quinteto (-NCH₂CH₂-) em 2,06ppm, um multiplete entre 1,60 e 1,10ppm

correspondente aos demais sinais dos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática e um tripleto em 0,87ppm dos hidrogênios do grupo metila com $J = 6,7\text{Hz}$.

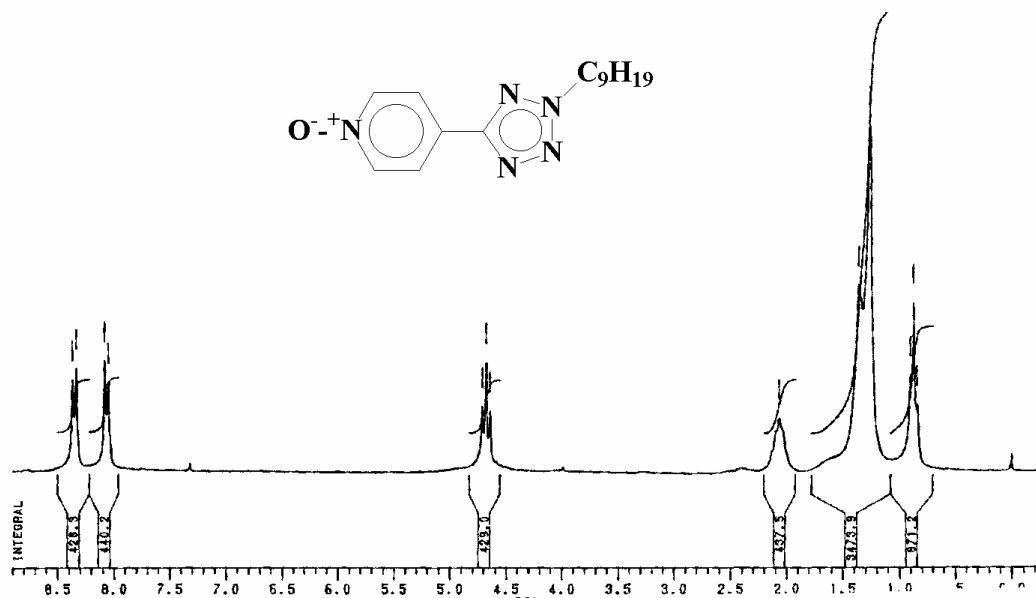


Figura 38. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, **15a**.

Os 1-óxido-4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)piridinas (**15a,b**) apresentam diferenças em seus espectros de RMN ^1H e ^{13}C quando comparados com os espectros dos ligantes **3a,b**. Estas diferenças são observadas na região aromática e indicam que ocorreu a formação do N-óxido no átomo de nitrogênio do anel piridina. Assim, por exemplo, no espectro de RMN ^1H (figura 38) para o N-óxido **15a**, mais especificamente no sistema AA'XX', os hidrogênios do carbono *orto* ao N-óxido foram deslocados para menor frequência por 0,5ppm com relação a sua posição no espectro do ligante (figura 36).

Analisando o espectro de RMN ^{13}C de 50MHz para o 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15a**), pode-se verificar quatro sinais na região aromático, que correspondem aos átomos de carbono C1, C2, C3 e C4. Os átomos de carbono na posições *orto* (C1) e *para* (C3) em relação ao N-óxido foram deslocados para menor frequência por cerca de 10,0ppm (figura 39), quando comparado com o espectro do

ligante (figura 37). Os carbonos terciários C1 e C2 correspondem aos sinais em 140,41 e 124,27ppm, respectivamente. Os dois carbonos quaternários aparecem no espectro em 162,38 (-CN₄-) e 125,61ppm. O sinal em 53,23ppm é atribuído ao átomo de carbono vizinho ao nitrogênio (-NCH₂-) da cadeia alifática, sendo que os demais carbonos metilênicos da cadeia alifática estão entre 32,41 a 23,26ppm do espectro e o carbono do grupo metila aparece em 14,72ppm.

Uma observação importante é o valor do deslocamento químico para o átomo de carbono do anel tetrazol que aparece no espectro em 162,38ppm (-CN₄-) e não sofreu mudança significativa do ligante para o N-óxido.

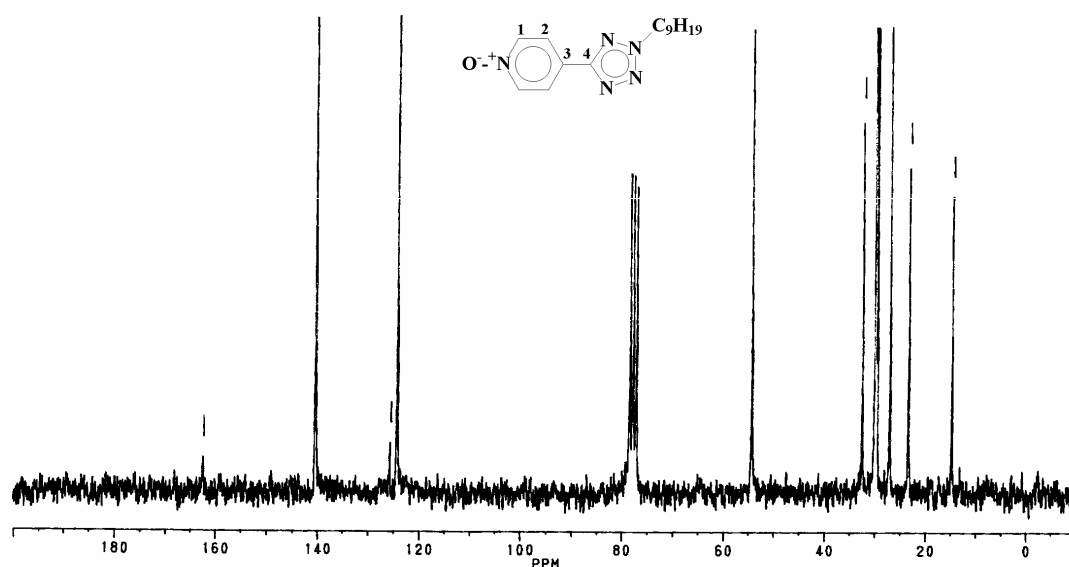
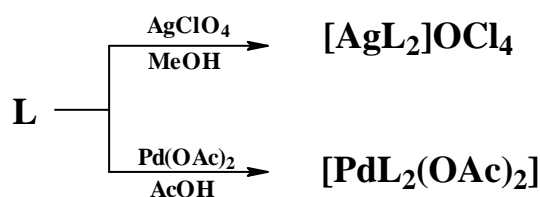


Figura 39. Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃, 50MHz) 1-óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, **15a**.

Finalmente foi tentado obter complexos metálicos com os diferentes ligantes. Os complexos de prata(I) e paládio(II) foram preparados de acordo com as reações do esquema 8.



Esquema 8. Rota sintética adotada para os complexos de prata(I) e paládio(II).

Para a obtenção dos complexos de prata(I), as reações foram realizadas pela agitação de uma solução do ligante (**3a,b**, **5a,b**, **11a,b,c** e **14a**) e do perclorato de prata(I) em metanol ou diclorometano, à temperatura ambiente. O complexo de paládio(II) foi obtido pela agitação de dois equivalentes do ligante **3a** e um equivalente de diacetato de paládio em solução de ácido acético a 90°C.

Os ligantes 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a,b**), isonicotinato de 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11a,c**) e isonicotinato de 2-metoxi-4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11b**) contêm quatro átomos de N doadores, um átomo de nitrogênio do anel piridina e três átomos de nitrogênio do anel tetrazol, os quais são capazes de agir como sítios de coordenação. Por outro lado, os ligantes isonicotinato de 4-alcóxifenila (**5a,b**) e isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila (**14b**) apenas apresentam um único átomo de nitrogênio piridínico como sítio de coordenação.

Estudos estruturais mostram que o anel tetrazol e seus derivados têm uma variedade de modos de coordenação com metais de transição^{61,62}. Nos ligantes **3a,b** e **11a,b,c**, os átomos de nitrogênio do anel tetrazol podem agir em uma das três maneiras de coordenação distintas (figura 40), (a) formação de compostos organometálicos, (b) formação de compostos de coordenação bidentada e (c) formação de compostos de coordenação monodentada em um dos átomos de nitrogênio do anel tetrazol, em adição (d) à coordenação monodentada do átomo de nitrogênio do anel piridina^{63,64}.

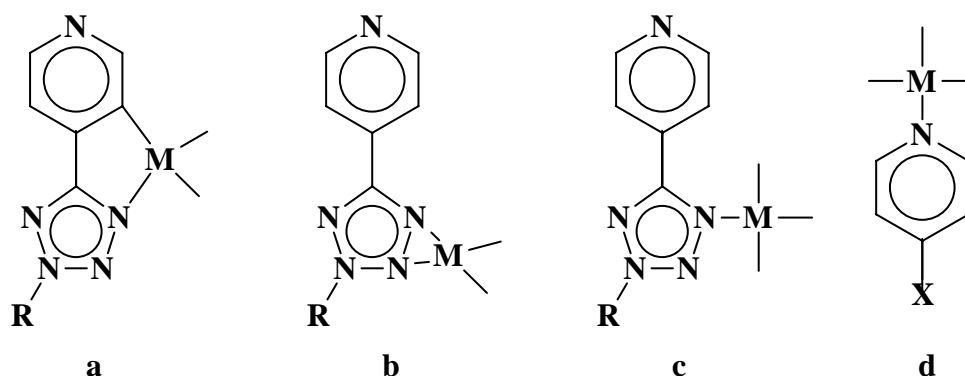


Figura 40. Representação de modos de coordenação para complexos de piridiltetrazol.

Sendo evidente que, no caso da prata(I), apenas a coordenação monodentada pode ser realizada pelo N-piridínico ou N-tetrazoil, lembrando que a prata(I) forma complexos com número de coordenação 2, e sua estereoquímica preferida é para a formação de compostos lineares.

Com base nestes argumentos, as estruturas propostas para os complexos perclorato de bis[4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) (**16a,b**), bis{acetato [4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]}paládio(II) (**16c**), perclorato de bis(isonicotinato de 4-alcoxifenila)prata(I) (**17a,b**), perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a,c**), perclorato de bis[isonicotinato de 2-metóxi-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18b**) e perclorato de bis[isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila]prata(I) (**19b**) estão representadas na figura 41, e os dados analíticos e espectroscópicos corroboram para o desenho destas estruturas.

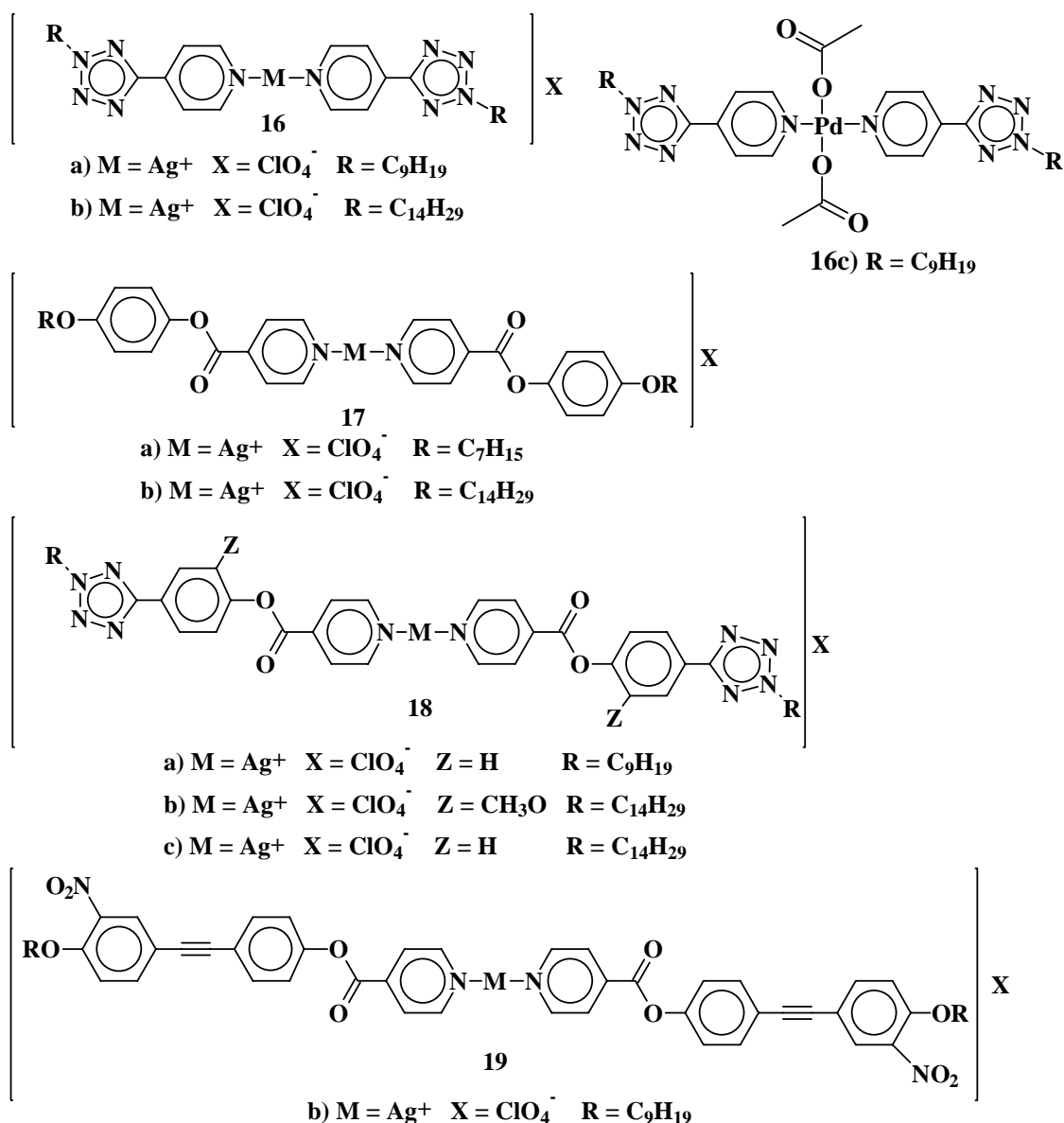


Figura 41. Representação geral das estruturas dos complexos sintetizados.

Todos os complexos sintetizados apresentam mais que o dobro do comprimento do núcleo rígido (L-M-L) quando comparados com os núcleos dos ligantes originais (L). Esta característica estrutural é muito importante, mas não é suficiente para garantir propriedades líquido-cristalinas para os complexos. O surgimento do mesomorfismo também é dependente da relação comprimento-largura, da geometria e da polarizabilidade molecular.

Analisando o espectro de RMN ^1H de 200MHz do complexo perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) (**16a**), pode ser observado dois dupletos centrados em 8,85 e 8,00ppm referentes aos quatro hidrogênios aromáticos que fazem parte do sistema AA'XX' ($\Delta\nu/J > 6$), sendo que a constante de acoplamento, $J_{AX} = J_{A'X'}$, é de 6,0Hz. Outros sinais atribuídos no espectro são: um triplete referente aos hidrogênios do grupo metilênico vizinho ao N2 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 4,66ppm com $J = 7,2\text{Hz}$, um quinteto referente aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao N2 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 2,07ppm, os demais sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática estão entre 1,5 a 1,2ppm e um triplete dos hidrogênios do grupo metila em 0,86ppm com $J = 6,6\text{Hz}$.

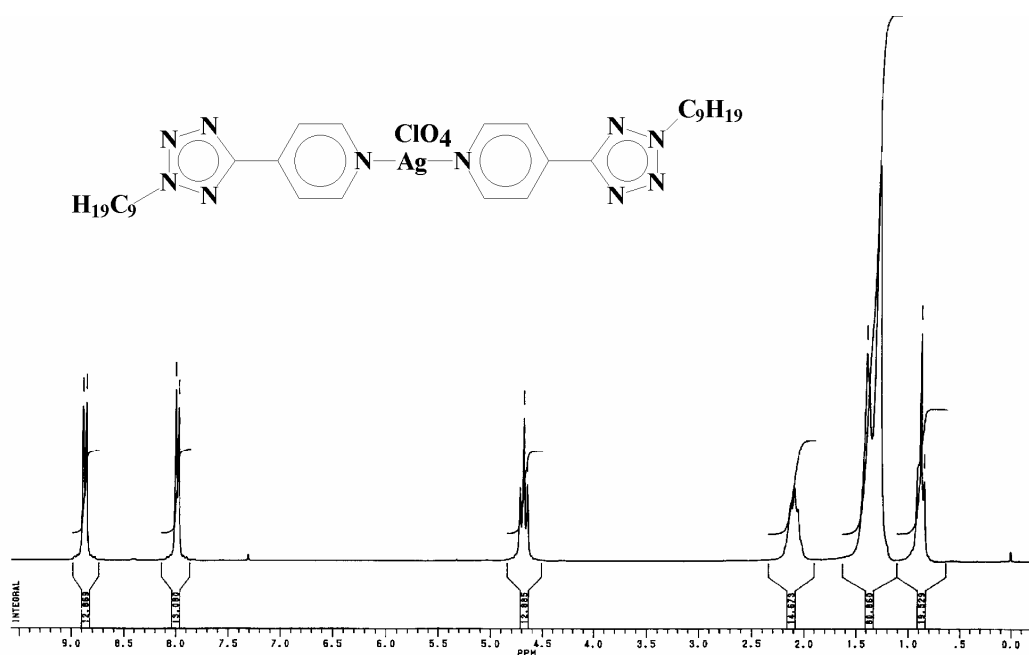


Figura 42. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I), **16a**.

No espectro de RMN ^{13}C de 50MHz do complexo perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) (**16a**), pode-se verificar quatro sinais na região aromática, que correspondem aos átomos de carbono C1, C2, C3 e C4. Os carbonos terciários C1 e C2 correspondem aos sinais de 152,84 e 121,99ppm, respectivamente.

Os dois carbonos quaternários aparecem no espectro em 161,41ppm ($-\text{CN}_4-$) e 137,21ppm. O sinal em 53,74ppm é atribuído ao carbono vizinho ao nitrogênio ($-\text{NCH}_2-$) das cadeias alifáticas, sendo que os demais carbonos metilênicos das cadeias alifáticas estão entre 31,78 a 22,61ppm e os carbonos dos grupos metilas aparecem em 14,07ppm do espectro.

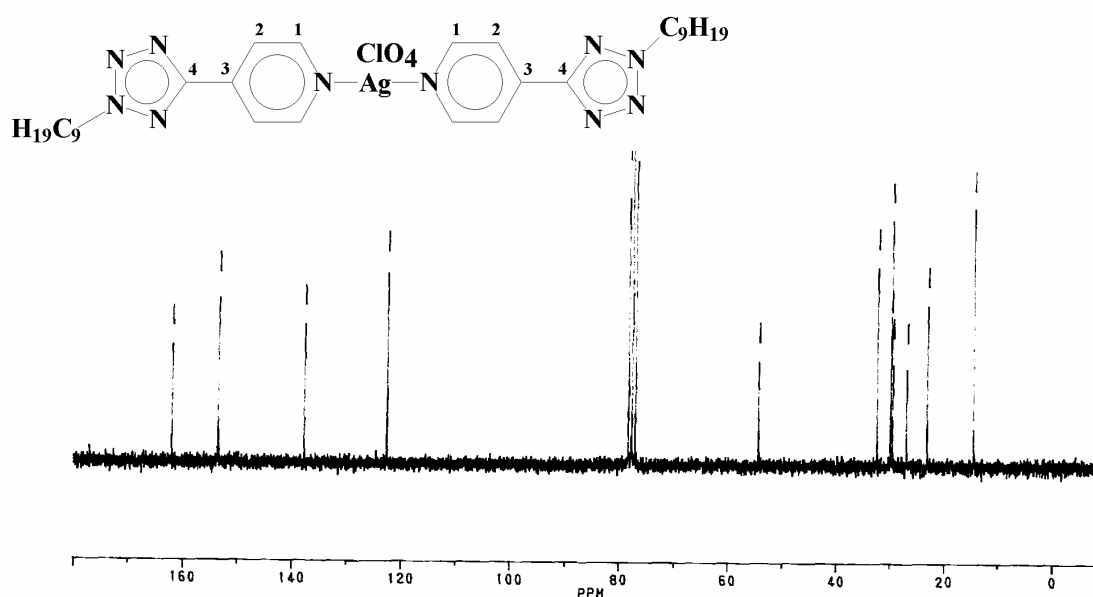


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I), **16a**.

Os complexos **16a,b** e os ligantes **3a,b** têm espectros de RMN ^1H e ^{13}C bastante similares, mas algumas pequenas diferenças na região aromática indicam que ocorreu a complexação. Assim, por exemplo, no espectro de RMN ^1H (figura 42) para o complexo **16a**, mais especificamente no sistema $\text{AA}'\text{XX}'$ do anel piridina, os hidrogênios dos carbonos *orto* (C1) ao nitrogênio do anel piridina foram deslocados para maior frequência por alguns décimos de ppm com relação a sua posição no espectro do ligante (figura 36). Para o complexo **16a**, os dois dupletos referente ao sistema aromático $\text{AA}'\text{XX}'$ estão centrados em 8,85 e 8,00ppm enquanto que para o ligante **3a** encontram-se em 8,80 e 8,00ppm.

No espectro de RMN ^{13}C (figura 43) para o complexo **16a**, os átomos de carbono nas posições *orto* (C1), *meta* (C2) e *para* (C3) em relação ao nitrogênio foram deslocados para maior frequência por cerca de 1,5 a 2,5ppm. Estas diferenças podem ser verificadas quando comparados o espectro do ligante **3a** (figuras 37) com o espectro do complexo **16a** (figuras 43). Para o complexo **16a**, pode-se verificar que os carbonos C1, C2 e C3 correspondem aos sinais de 152,84, 121,99ppm e 137,21ppm, respectivamente, enquanto que para o ligante **3a**, os carbonos C1, C2 e C3 correspondem aos sinais de 150,36, 120,48ppm e 134,66ppm, respectivamente.

Na caracterização do complexo de paládio(II), bis{acetato [4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]}paládio(II) - **16c**, foi importante a presença adicional do singlete em 1,88ppm no espectro de RMN ^1H (figura 44), devido aos hidrogênios metílicos do acetato coordenado. No espectro de RMN ^{13}C , o sinal atribuído ao carbono da carbonila do acetato aparece em 178,07ppm e o sinal atribuído ao carbono da metila do acetato em 22,60ppm.

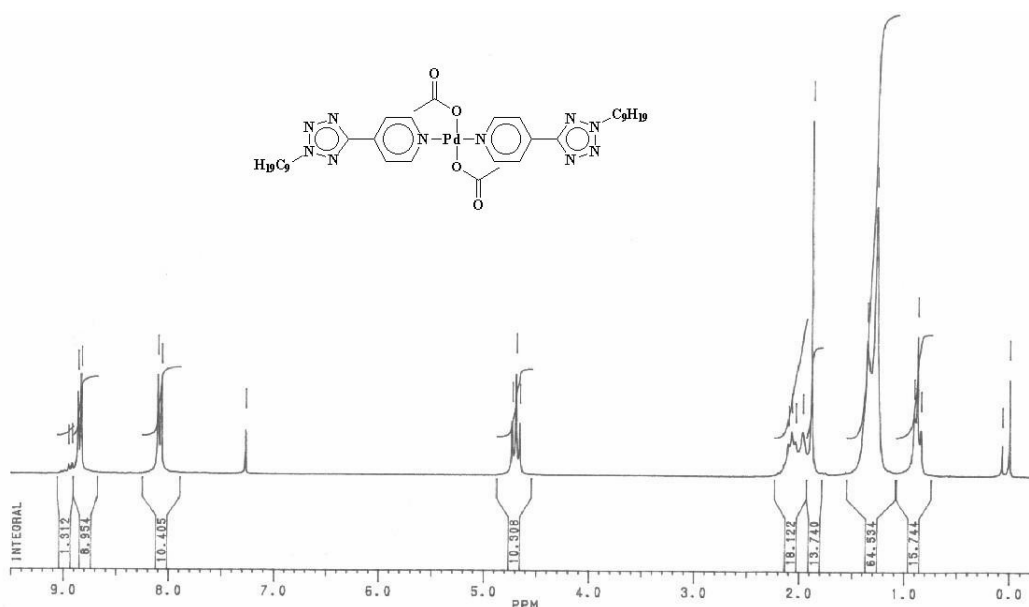


Figura 44. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do bis{acetato [4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]}paládio(II), **16c**.

Para todos os complexos de prata e paládio preparados, não foi observada a coordenação com os átomos de nitrogênio do anel tetrazol. Os produtos isolados foram os de coordenação monodentada pelo nitrogênio da piridina. Os dados analíticos e espectroscópicos para os complexos são consistentes com a estequiometria mononuclear $[\text{Ag}(\text{L})_2]\text{X}$ e $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{X}_2]$ com coordenação do N-piridil.

Infelizmente, a maioria dos nossos esforços para o crescimento de cristais únicos para o estudo estrutural por difração de raio-X foram fracassados, com exceção para o complexo **16a**. Este foi obtido na forma de sólido cristalino incolor, a partir da recristalização em 1-butanol. Na figura 45 tem-se a representação da estrutura molecular para o complexo **16a**.

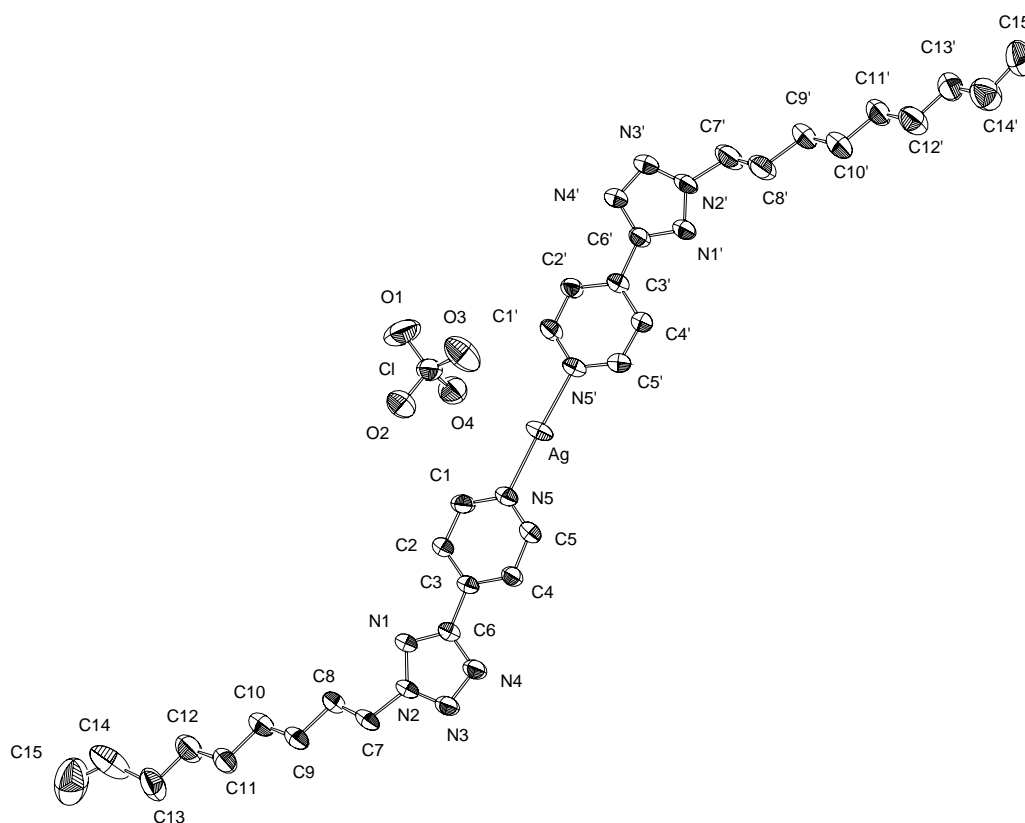


Figura 45. Desenho ZORTEP mostrando a unidade assimétrica encontrada na determinação da estrutura cristalina do complexo **16a** $[\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Ag}\cdot\text{ClO}_4]$. Nível de probabilidade de 40% de elipsóides. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para simplificar a estrutura.

No complexo **16a**, figura 45, o íon prata está coordenado por duas moléculas do ligante em um arranjo aproximadamente linear através dos átomos de nitrogênio piridínico, ($N\cdots Ag\cdots N$ $176.4(1)^\circ$, $Ag\cdots N5'$ $2.145(3)\text{\AA}$, $Ag\cdots N5$ $2.147(3)\text{\AA}$), podendo ser observado que os anéis aromáticos são praticamente colineares. A estrutura do complexo **16a** exibe um acentuado desvio da linearidade produzido pela dissubstituição não-colinear do anel tetrazol. Este desvio da linearidade é o principal responsável pela ausência do mesomorfismo, neste complexo.

Uma visão do complexo **16a** mostrando as fracas interações entre o cátion prata da unidade do complexo e o contra-íon perclorato está na figura 46.

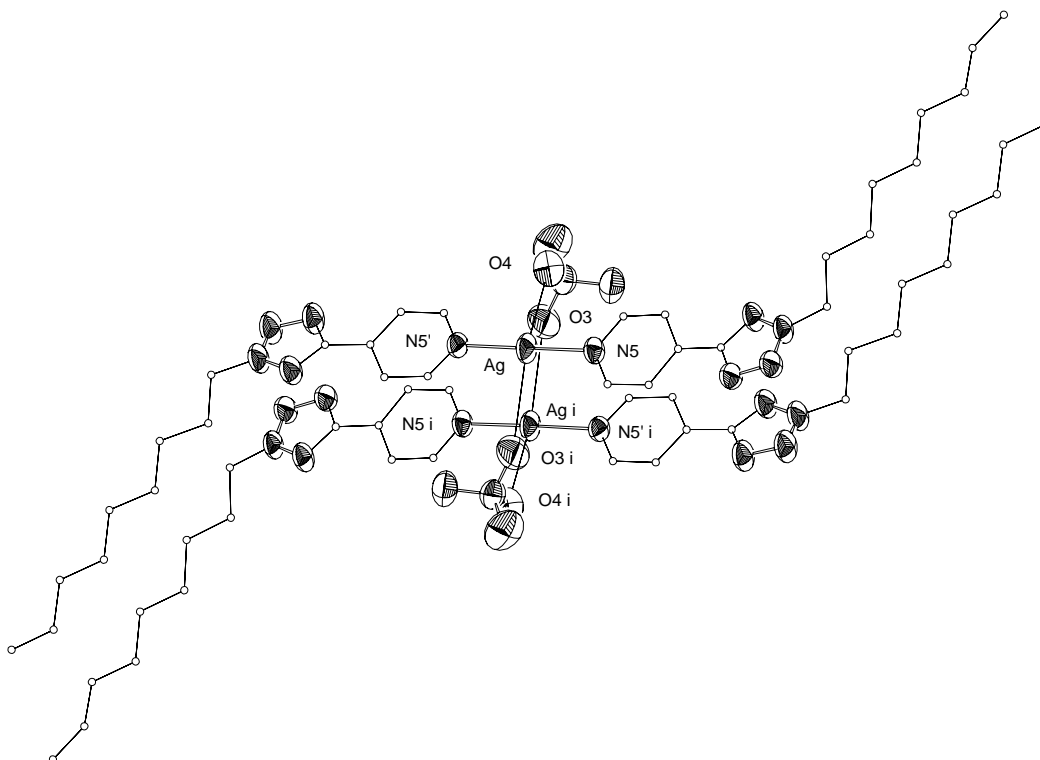


Figura 46. Uma visão do complexo **16a** mostrando as interações fracas entre o cátion Ag (unidade do complexo) e o contra-íon perclorato. Os átomos de C estão exibidos em tamanho arbitrário e os átomos de H estão omitidos. Os átomos marcados com **i** foram gerados pela operação de simetria $-x, -y, -z$.

A estrutura cristalina consiste de duas moléculas monoméricas paralelas do complexo, separadas por uma distância $Ag\cdots Ag$ de $3.353(1)\text{\AA}$. Existe um centro de

inversão entre cada cátion de prata, onde cada átomo de prata interage fracamente por interações secundárias com dois átomos de oxigênios diferentes do ânion perclorato $\text{Ag}\cdots\text{O4}$ 2.896(3)Å, e $\text{Ag}\cdots\text{O3i}$ 3.187(4)Å, deixando a molécula centrossimétrica. Essas interações secundárias são também responsáveis pelo arranjo não-colinear, em torno do centro de coordenação ($\text{N}\cdots\text{Ag}\cdots\text{N}$ 176.4(1)°).

As tabelas VIII e IX fornecem os dados cristalográficos de refinamento estrutural e comprimentos e ângulos de ligações selecionados.

Tabela VIII. Dados cristalográficos de refinamento da estrutura para perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I), **16a**.

Fórmula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{AgClN}_{10}\text{O}_4$
Peso molecular	754.09
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$\text{P}\bar{1}$
a (Å)	7.806(2)
b (Å)	11.171(2)
c (Å)	20.627(4)
α (°)	83.34(3)
β (°)	79.40(3)
γ (°)	85.63(3)
Volume (Å ³)	1753.3(6)
Z	2
D_{calc} (g.cm ⁻³)	1.428
μ (mm ⁻¹)	0.70
F(000)	784

Tamanho do cristal (mm)	0.42 x 0.36 x 0.13
Ângulo Theta (°)	2.59 a 25.00
Reflexão única	6171 [$R_{\text{int}} = 0.0243$]
Método de refinamento	Matriz inteira e mínimos quadrados em F^2
Parâmetros / restrições	434 / 65
Coeficiente de extinção	0.0029(5)
GOOF (em F^2)	1.037
$R1^a$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0377
$wR2^b$ (todos os dados)	0.1023
Resíduo em D-map ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.446 e -0.455

^a $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; ^b $wR_2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$;
 $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0466P)^2 + 0.9636P]^{-1}$, onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Tabela IX. Comprimentos e ângulos de ligações selecionados do perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I), **16a**.

Ag-N5'	2.145(3)
Ag-N5	2.147(3)
Ag-O4	2.896(3)
Ag-O3 ⁱ	3.187(4)
N5'-Ag-N5	176.4(1)
N5'-Ag-O4	91.2(1)
N5-Ag-O4	90.2(1)
N5'-Ag-O3 ⁱ	89.8(1)
N5-Ag-O3 ⁱ	90.0(1)
O4-Ag-O3 ⁱ	160.37(9)

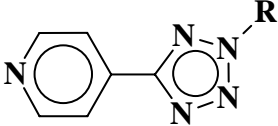
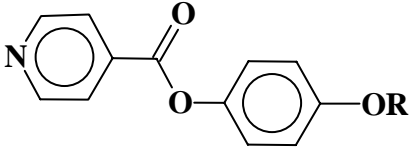
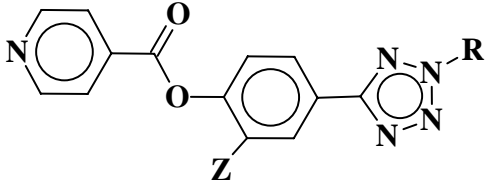
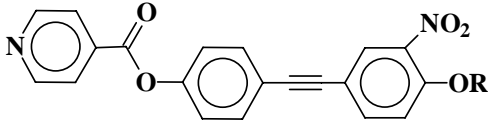
Simetria do código: ⁱ -x,-y,-z

Propriedades térmicas

Todos os ligantes sintetizados não exibiram comportamento mesomórfico. Algumas considerações podem ser feitas na tentativa de explicar este fato. O fator que parece prevalecer é a ausência de um dos grupos terminais, seja um grupo alquila/alcoxi ou um grupo polar compacto. Outros fatores importantes que influenciam a não formação do estado líquido-cristalino são a anisotropia geométrica da molécula e a presença do anel tetrazol.

As temperaturas de fusão e os comprimentos moleculares dos núcleos rígidos dos ligantes sintetizados estão descritos na tabela X.

Tabela X: Temperaturas de fusão (°C) e os comprimentos moleculares (Å) dos núcleos rígidos dos ligantes **3a,b**, **5a,b**, **11a,b,c** e **14b**.

Composto	R	p.f. (°C)	Comprimento molecular (Å)*
	3a	C ₉ H ₁₉	Líquido
	3b	C ₁₄ H ₂₉	49,3
	5a	C ₉ H ₁₉	67,2
	5b	C ₁₄ H ₂₉	95,2
	11a	C ₉ H ₁₉	89,0
	11b	C ₁₄ H ₂₉	Líquido
	11c	C ₁₄ H ₂₉	95,8
	14b	C ₉ H ₁₉	70,9

* Dados obtidos do CAMBRIG.

O comportamento mesomórfico exibido por derivados N-óxidos é conhecido na literatura. Por exemplo, em 1981, Byron relata o mesomorfismo de N-óxidos derivados do sistema fenilpiridina. O momento dipolar do grupo N-óxido nestes compostos é orientado ao longo do eixo molecular, proporcionando amplas faixas de mesomorfismo nematogênico (figura 47)^{66,67}.

Na figura 47 podem ser comparados os N-óxidos preparados por Byron com os novos N-óxidos sintetizados. Os novos N-óxidos (**15a,b**) sintetizados possuem o sistema tetrazoilpiridina. Este sistema é isoeletrônico ao fenilpiridina, no entanto não foi observada a formação do estado líquido-cristalino nos N-óxidos (**15a,b**).

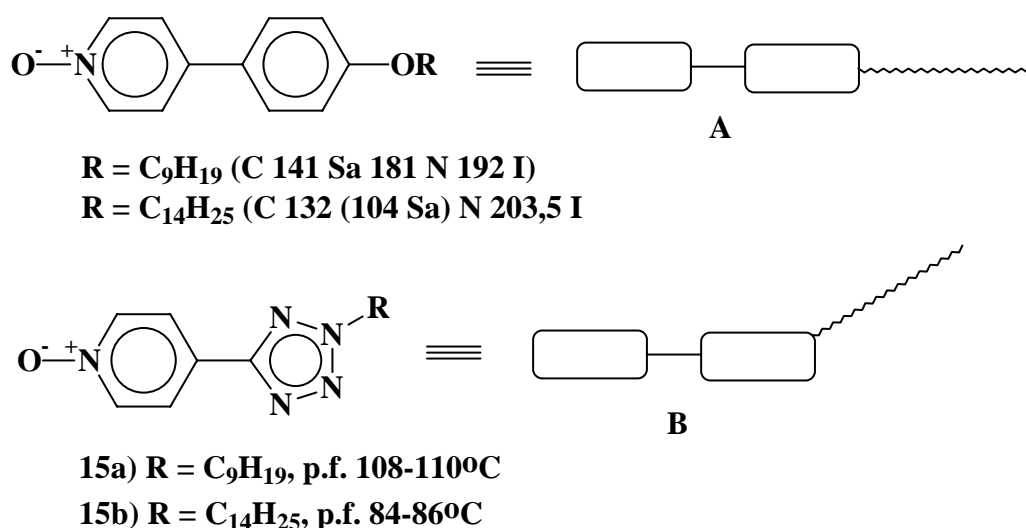


Figura 47. Representação da relação estrutural dos N-óxidos tetrazoilpiridinas e fenilpiridinas.

A ausência de comportamento mesomórfico para os 1-óxido-4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15a,b**) pode ser atribuída ao desvio da linearidade causado pela diss substituição do anel tetrazol. Este desvio pode ser observado quando comparados os desenhos esquemáticos dos N-óxidos tetrazoilpiridina (**B**) com análogos N-óxidos fenilpiridina (**A**) na figura 47.

Para os complexos perclorato de bis[4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) (**16a,b**) e bis{acetato [4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]}paládio(II) (**16c**), também não foi observado comportamento mesomórfico. O comprimento do núcleo rígido mesogênico foi aumentado de 7,2Å para 16,7Å (mais que o dobro), do ligante **3a,b** para o complexo **16a,b,c**, no entanto nenhum dos complexos foram cristais líquidos. Este resultado é aceitável visto que o núcleo rígido não é suficientemente comprido para compensar o desvio da linearidade imposto pelo anel tetrazol. Este fato pode ser claramente observado na estrutura de raio-X (figuras 45 e 46) do complexo **16a**, na qual observa-se a acentuada curvatura molecular imposta pela dissubstituição do anel tetrazol, tornando evidente a ausência do mesomorfismo para os ligantes **3a,b** e seus correspondentes N-óxidos, bem como para os complexos **16a,b,c**.

Foi possível observar o mesomorfismo a partir da preparação dos complexos de prata(I), **17a,b**, **18a,c** e **19b**. O comportamento mesomórfico destes complexos pode ser explicado se as moléculas assumirem um arranjo paralelo entre elas, proporcionando uma maior superfície de contato entre as unidades mesogênicas dos complexos. Quanto maior for a área de contato entre os núcleos mesogênicos, maior será a atração das forças intermoleculares. Nos complexos sintetizados, o grupo carboxílico apresenta um momento dipolar perpendicular ao eixo molecular, contribuindo significativamente nas forças de atração intermoleculares. Assim, os complexos possuem uma anisometria geométrica adequada para gerar o mesomorfismo.

As mesofases exibidas pelos complexos **17a,b**, **18a,c** e **19b** e os valores das temperaturas de fusão, de transição de fase e das entalpias estão resumidos na tabela XI.

Tabela XI. Temperaturas de fusão, de transição de fase (°C) e entalpia (kJ/mol) para os complexos de prata **17a,b**, **18a,c** e **19b**.

Complexos	R	C	Sa	Sc	I
17a	C ₇ H ₁₅	•	177,8 [53,2]	•	257,8 ¹ — — •
17b	C ₁₄ H ₂₉	•	154,7 [53,6]	•	258,4 ¹ — — •
18a	C ₉ H ₁₉	•	174,0 [55,2]	•	203,8 [15,8] — — •
18c	C ₁₄ H ₂₉	•	178,4 [24,6]	•	202,2 ¹ — — •
19b	C ₉ H ₁₉	•	140,7 [66,9]	— —	• 220,0 ¹ •

¹ temperatura de decomposição das amostras; [] entalpias; C: sólido cristalino; Sa: mesofase esmética A; Sc: mesofase esmética C; I: líquido isotrópico.

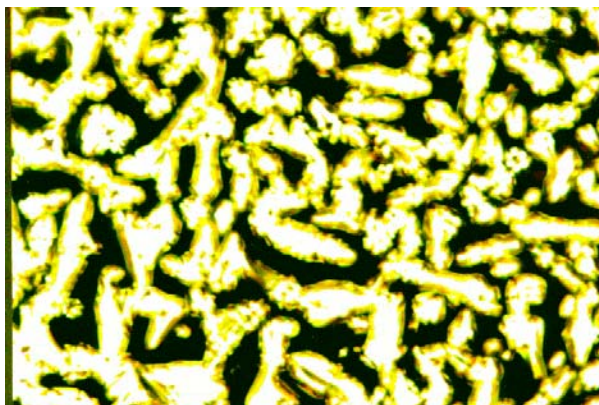
Os complexos perclorato de bis(isonicotinato de 4-alcoxifenila)prata(I) (**17a,b**) e perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a,c**), apresentaram mesofase esmética A. As caracterizações foram realizadas por observação e análise das texturas ópticas. O mesomorfismo esmético era esperado para os compostos, devido à presença do grupo carboxilato e das cadeias alquílicas terminais longas que favorecem este comportamento.

Nos complexos perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a,c**), o desvio da forma molecular é reduzido. Nestes complexos o comprimento do núcleo rígido e as cadeia terminais alquila flexíveis proporcionam uma compensação parcial da curvatura molecular, devido ao aumento do comprimento da molécula em relação a largura.

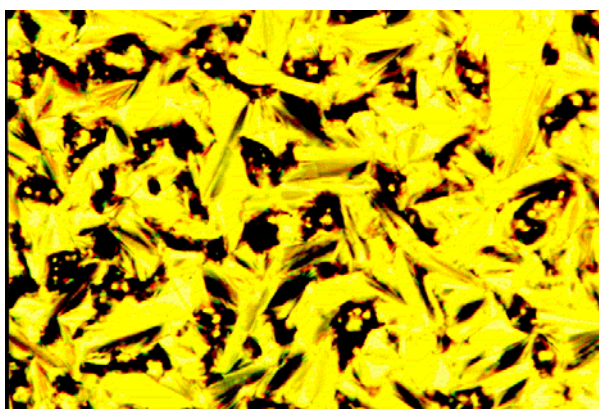
No complexo **18b**, com grupo lateral metoxi, observou-se que a fase líquido-cristalina foi suprimida e a temperatura de fusão foi de 181,7-184,0°C, esta aumentou mais de 10 graus.

Para os complexos **17a,b** e **18a,c**, no resfriamento do líquido isotrópico, a mesofase *S_a* é observada pelo surgimento dos bastonetes (fotomicrografia 1), e estes coalescem formando a textura focal-cônica (fotomicrografia 2).

Nas fotomicrografias a seguir estão registradas as texturas da mesofase esmética *A* do complexo perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a**).

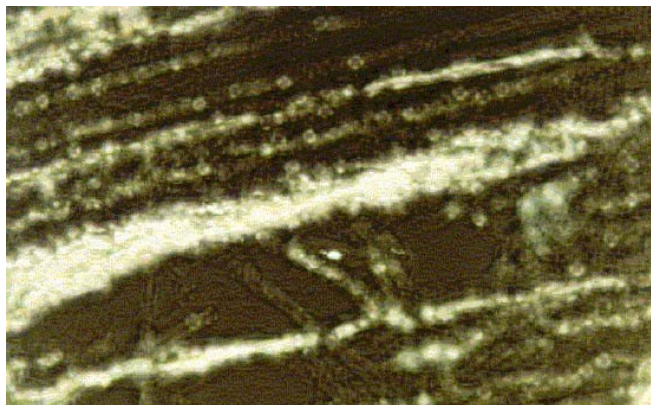


Fotomicrografia 1: Para o composto perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a**), a mesofase *S_a* emerge do líquido isotrópico (região escura) na forma de bastonetes, T = 199,8°C (33x).



Fotomicrografia 2: Para o composto perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a**), a textura focal cônica da mesofase *S_a*, T = 188°C (33x).

A mesofase esmética A foi também caracterizada pelo surgimento parcial da textura homeotrópica (fotomicrografia 3) quando a lâmina foi deslizada sobre a lamínula, quando observada a mesofase esmética A.



Fotomicrografia 3: Para o composto perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**18a**), a textura homeotrópica da mesofase Sa, $T = 185,2^{\circ}\text{C}$ (33x).

As fotomicrografias 1 e 2 são representativas das texturas visualizadas por microscopia ótica de luz polarizada para os complexos **17a,b** e **18a,c**.

O complexo perclorato de bis[4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) (**19b**), tem temperatura de fusão de $140,7^{\circ}\text{C}$ e, apresenta decomposição térmica a partir de $220,0^{\circ}\text{C}$. Durante o aquecimento da amostra, a textura observada foi característica de mesofase esmética C. O ligante do complexo **19b** apresenta um núcleo mesogênico tolano, que é amplamente utilizado como gerador de mesofase esmética C.

4.3. Síntese de compostos calamíticos.

É conhecida uma grande variedade de compostos de baixa massa molecular que apresentam propriedades mesomórficas. Entre tantas estruturas diferentes, os compostos contendo a unidade estrutural 4,4'-difenilacetileno dissustituídos (tolanos) são particularmente favoráveis à formação de mesofases, por apresentarem elevada densidade eletrônica π -polarizável, anisometria geométrica, rigidez e linearidade adequadas para estabilizar a formação da mesofase. A unidade tolano tem sido incorporada em muitos compostos líquido-cristalinos visto que estes materiais apresentem baixa viscosidade e alta birrefringência, características desejáveis para aplicações¹⁷.

Com a introdução do anel tetrazol 2,5-dissustituído na estrutura das moléculas de tolano, é possível alterar a linearidade, bem como a polarizabilidade destas moléculas. O desvio da linearidade causado pela dissustituição do anel tetrazol deve promover um empacotamento mais fraco da rede cristalina, diminuindo a temperatura de fusão e ampliando o mesomorfismo dos compostos. Outra modificação da unidade tolano foi a introdução de um grupo lateral nitro. Este grupo apresenta um grande momento dipolar e um elevado poder elétron-atraente sendo capaz de alterar o comportamento mesomórfico.

Com base nas considerações acima, foram desenhadas moléculas de tolano, cujas estruturas estão descritas na figura 48. Estas novas moléculas possuem características estruturais adequadas para avaliarmos a influência do anel tetrazol sobre o mesomorfismo.

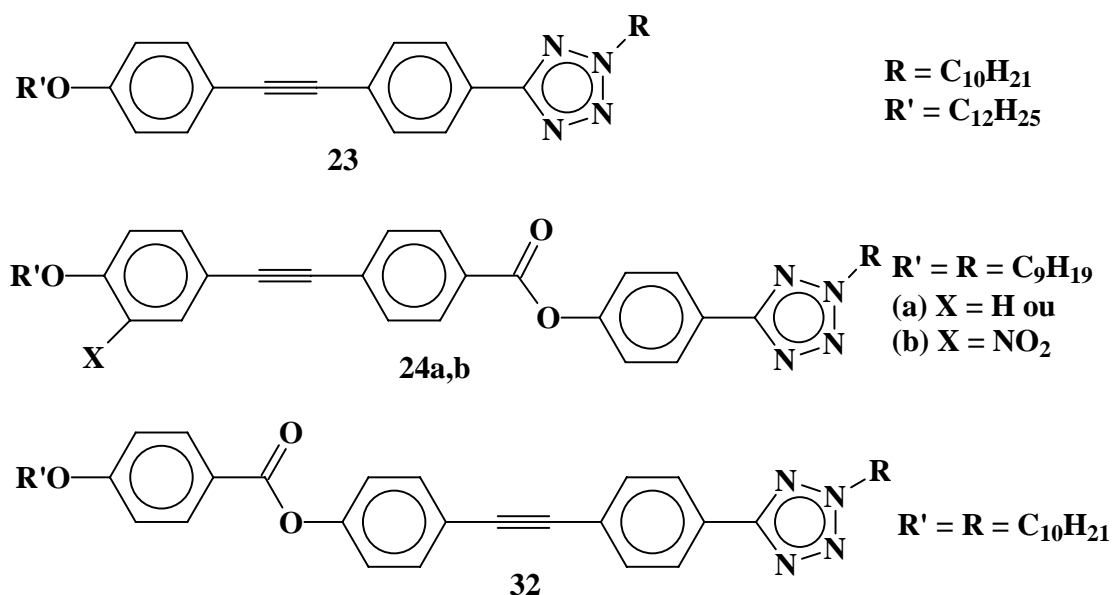


Figura 48. Representação esquemática dos compostos sintetizados com as unidades tolano e tetrazol.

A estratégia sintética empregada para preparar os compostos **23**, **24a,b** e **32** foi o acoplamento cruzado entre haletos de arila com acetilenos terminais. Esta metodologia tem sido amplamente utilizada na preparação de tolanos^{14-23,59,60,65,70,71}.

O acoplamento é conduzido na presença de complexo de paládio(0), sendo que o complexo mais usado é o $Pd(PPh_3)_4$, tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0). Este complexo é um sólido cristalino amarelo, sensível ao ar, mas de fácil preparação, sendo que, na maioria dos casos, é gerado *in situ*. Para prepará-lo basta reduzir uma quantidade de complexo de paládio(II), por exemplo, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, na presença de dois equivalentes grama de trifenilfosfina⁶⁵.

Deve ser lembrado que os complexos de paládio(0) são ricos em elétrons, ou seja, são espécies nucleofílicas prontas para oxidar.

A reação para a preparação de tolanos ocorre via ciclo catalítico, descrito na figura 49.

A primeira etapa envolve uma reação de adição oxidativa do haleto de arila no complexo de paládio(0) [1], para formar um complexo σ -arilpaládio(II), [2]. Esta etapa denomina-se de adição oxidativa porque o metal é oxidado de Pd(0) para Pd(II) quando o “agente oxidante”, haleto de arila, é adicionado ao metal. Considerando que o metal oxida-se, e o substrato (haleto de arila) reduz-se, haletos de arila deficientes em elétrons serão os mais reativos e, como consequência, a adição oxidativa poderá ser até conduzida à temperatura ambiente. A facilidade da adição oxidativa também depende do grupo de saída, seguindo a ordem de reatividade dos substratos com grupos de saída $I > Otf > Br \gg Cl$.

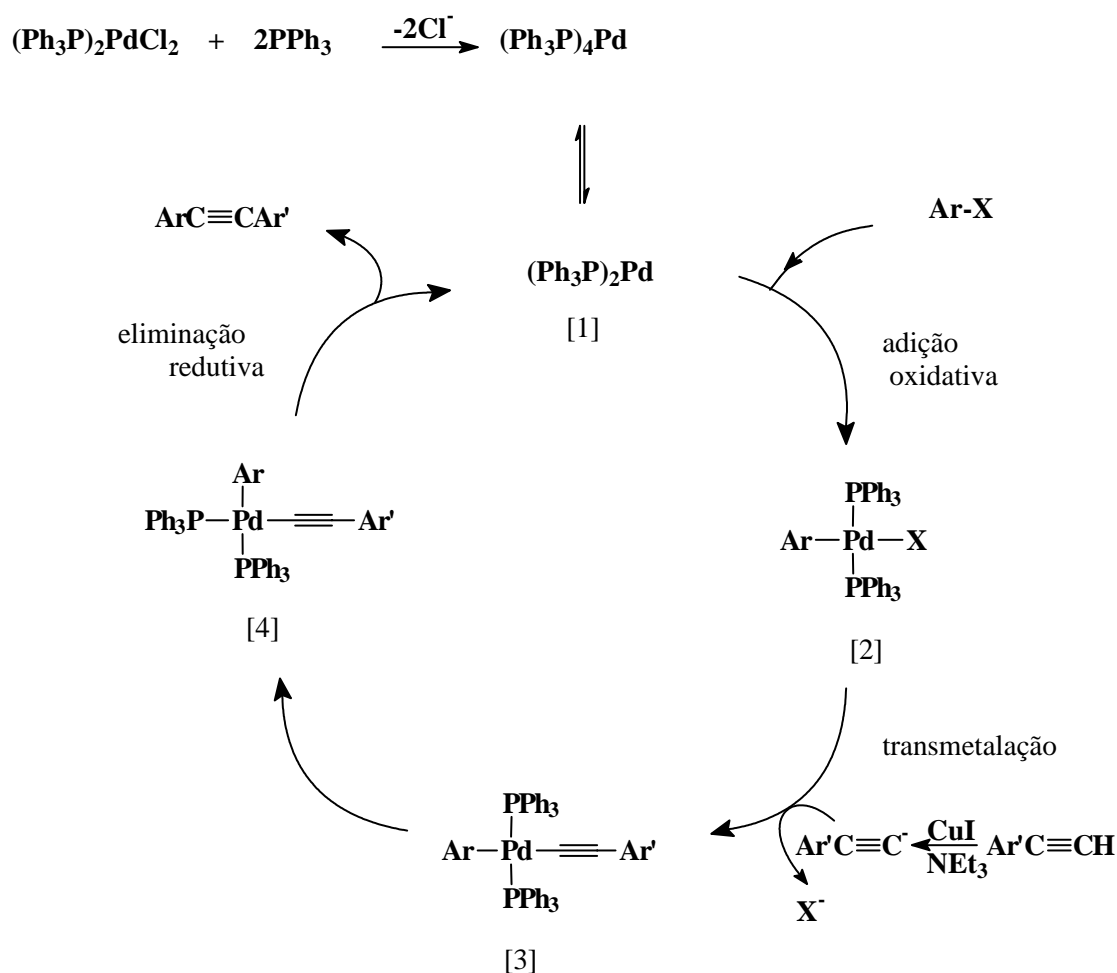


Figura 49. Representação esquemática do ciclo catalítico para o acoplamento de Sonogashira.

Durante a transmetalização, o iodeto de cobre é utilizado para gerar o arilacetileto e a trietilamina para neutralizar o haleto de hidrogênio liberado. Na transmetalização, ocorre a formação do complexo *trans*-arilarilacetiletopaládio(II), [3]. Na etapa seguinte, é promovido um rearranjo do intermediário [3] para o complexo *cis*-arilarilacetiletopaládio(II), [4]. Finalmente ocorre uma eliminação redutiva formando o produto de acoplamento, $\text{ArC}\equiv\text{CAr}'$, e conseqüentemente regenerando o catalisador de Pd(0), [1].

Nos esquemas 9, 11, 13, 14, 16 e 17, estão descritas todas as etapas para a síntese dos compostos:

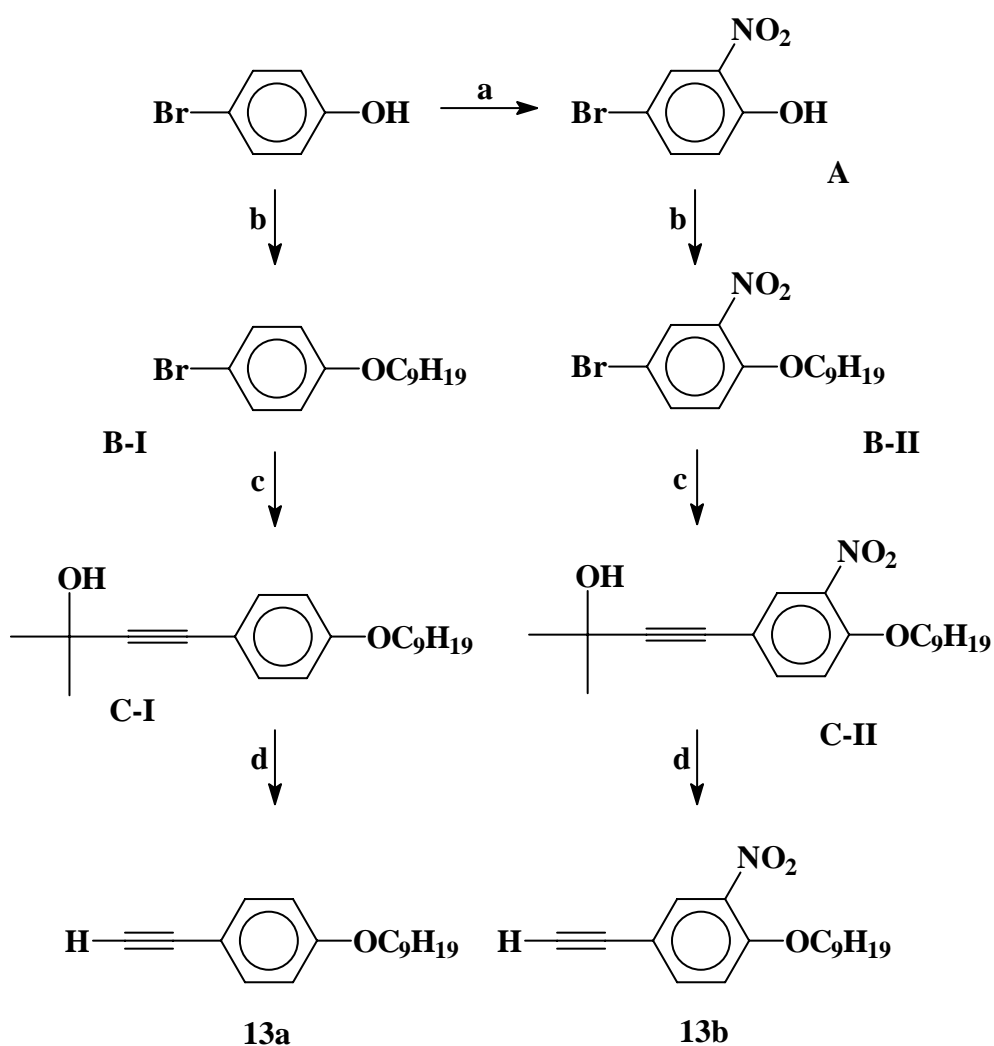
- 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**)
- 4-(4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24a**) e 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**)
- 4-deciloxibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**)

No esquema 9, está descrita a síntese de 1-etinil-4-noniloxibenzeno (**13a**) e 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno (**13b**), que são intermediários sintéticos para a obtenção dos compostos finais.

A primeira etapa (a), no esquema 9, corresponde a uma reação de nitração do *p*-bromofenol à temperatura ambiente, fornecendo o 4-bromo-2-nitrofenol (**A**) com rendimento de 60%. Foi importante o controle da temperatura da reação, que deve ser próxima à temperatura ambiente, caso contrário, o composto dinitrado é formado.

A reação de alquilação (etapa b) foi realizada com hidróxido de sódio e brometo de nonila, usando dimetilformamida e benzeno como solventes. Os compostos 1-bromo-4-noniloxibenzeno (**B-I**) e 4-bromo-2-nitro-1-noniloxibenzeno (**B-II**) foram obtidos com rendimento de 70 e 75%, respectivamente.

Os intermediários sintéticos 4-(4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**C-I**) e 4-(3-nitro-4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**C-II**) foram preparados via acoplamento cruzado catalisado por paládio(0), entre o 2-metil-3-butin-2-ol e o 1-bromo-4-noniloxibenzeno (**B-I**) ou 4-bromo-2-nitro-1-noniloxibenzeno (**B-II**), respectivamente. Esta reação foi conduzida utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, trifenilfosfina, iodeto de cobre e um excesso de 10% de 2-metil-3-butin-2-ol. O composto **C-I** foi obtido com rendimento de 91% e o **C-II** de 96%.



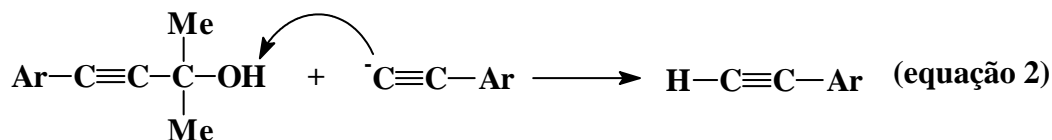
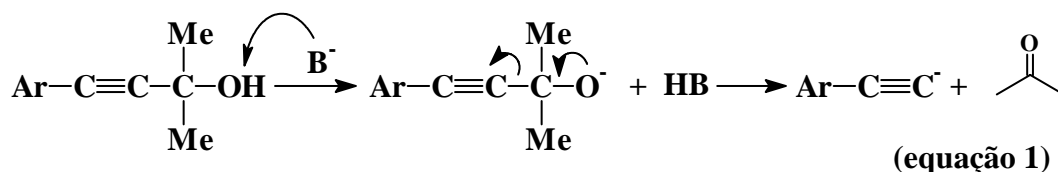
a) HNO_3/HOAc , t.a.; b) $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$, NaOH , $\text{DMF}:\text{benzeno}$; c) 2-metil-3-butin-2-ol, NEt_3 , CuI , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 ; d) NaOH , tolueno, refluxo.

Esquema 9. Rota sintética adotada para 1-etinil-4-noniloxibenzeno (**13a**) e 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno (**13b**).

A preparação dos compostos 1-etinil-4-noniloxibenzeno (**13a**) e 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno (**13b**) foi realizada pela reação de desproteção dos compostos 4-(4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**C-I**) e 4-(3-nitro-4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (**C-II**), respectivamente. A clivagem do grupo 2-hidroxipropil ocorreu quando o alquínol foi tratado com quantidade catalítica de uma base forte (NaH ou NaOH) e mantido sob refluxo em tolueno, fornecendo o correspondente arilacetileno.

Os compostos **13a,b** são líquidos e decompõem-se ao ser destilados a pressão reduzida, portanto devem ser purificados por cromatografia em coluna. O rendimento para o produto **13a** foi de 91% e o para o **13b** de 97%, após coluna cromatográfica.

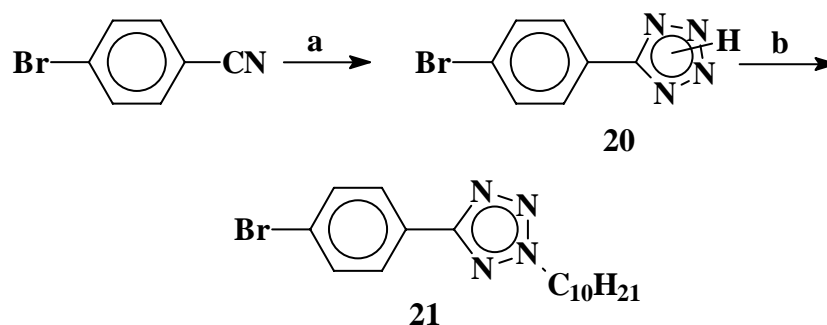
A clivagem do grupo 2-hidroxipropil dos compostos **C-I** e **C-II** é iniciada pela abstração do próton do grupo hidroxila, seguida pela formação da acetona e do arilacetileto (equação 1, esquema 10). No curso da reação, o próprio arilacetileto (base) promove a remoção do próton do grupo hidroxila de outra molécula, levando à formação do arilacetileno (equação 2, esquema 10). A acetona foi lentamente retirada do meio reacional por destilação simples.



Esquema 10. Mecanismo para a remoção do grupo protetor 2-hidroxipropil.

Com os acetilenos **13a,b** preparados, partiu-se para a síntese dos intermediários sintéticos 5-(4-bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol (**21**) e 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**22**), como descrito nos esquemas 12 e 13, respectivamente.

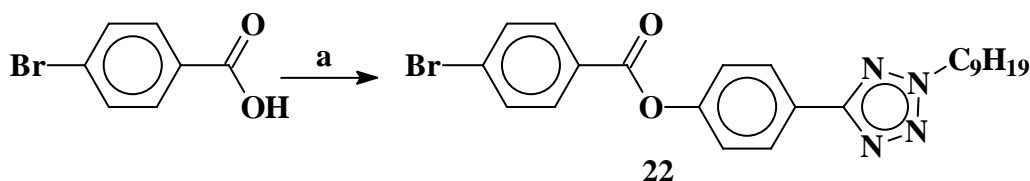
No esquema 11, a primeira etapa envolve a reação do *p*-bromocianobenzeno com azida de sódio e cloreto de amônia em dimetilformamida, levando à formação do anel tetrazólico, composto **20**, com rendimento de 96%. A etapa seguinte é a alquilação do anel tetrazol com brometo de decila, fornecendo o composto **21** com rendimento de 72%.



a) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; b) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, NaOH, ciclohexanona.

Esquema 11. Rota adotada para a síntese 5-(4-bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol (**21**).

No esquema 12, o composto **22** foi preparado com rendimento de 72% a partir da reação de esterificação do cloreto do ácido *p*-bromobenzoico com o 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol (**10a**).



a) i. SOCl_2 ; ii. $\text{HOPhTzC}_9\text{H}_{19}$, piridina.

Esquema 12. Rota adotada para a síntese do 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**22**).

A primeira tentativa de obter o composto 2-decil-5-[4-(4-dodeciloifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**) realizou-se através do acoplamento cruzado catalisado com paládio entre o 1-etinil-4-noniloxibenzeno (**13a**) com o 5-(4-bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol (**21**). Apesar de várias mudanças nas condições

reacionais (solvente, temperatura, tempo e modo de preparar o catalisador), o composto **23** não foi isolado.

Paralelamente foram realizadas as reações de acoplamento cruzado catalisado com paládio entre o 1-etinil-4-noniloxibenzeno (**13a**) ou 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno (**13b**) com o 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**22**), na tentativa de obtenção dos compostos 4-(4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24a**) e 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**), respectivamente.

O acoplamento entre o composto **22** com o composto **13b** levou a obtenção do composto **24b** com rendimento de 70%, após recristalização em acetonitrila. O sucesso do acoplamento pode ser atribuído às características dos reagentes, isto é observado em alguns sistemas da literatura^{16,21}. As reações de acoplamento entre haletos de arila e acetilenos terminais são favorecidas quando o reagente haleto de arila possui grupo substituinte aceptor de elétrons (-I, -R).

Os espectros de RMN de hidrogênio de 200MHz e de carbono de 50MHz do composto 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**) mostram-se consistentes com a estrutura e encontram-se nas figuras 50 e 51, respectivamente.

No espectro de RMN ¹H, na região aromática, entre 8,23 e 7,10ppm podem ser observados sinais sobrepostos que correspondem aos três sistemas aromáticos do composto **24b**. Alguns sinais claros no espectro são: um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos ligados ao átomo de nitrogênio (-NCH₂CH₂-) em 4,66ppm com $J = 7,2\text{Hz}$, um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos ligados ao átomo de oxigênio (-OCH₂CH₂-) em 4,13ppm com $J = 5,7\text{Hz}$, um quinteto atribuído aos

hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 2,07ppm, um quinteto atribuído aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) em 1,86ppm, e atribui-se os sinais em 1,28 e 0,89ppm aos dois multipletos dos demais hidrogênios dos grupos metilênicos e metílicos das cadeias alifáticas.

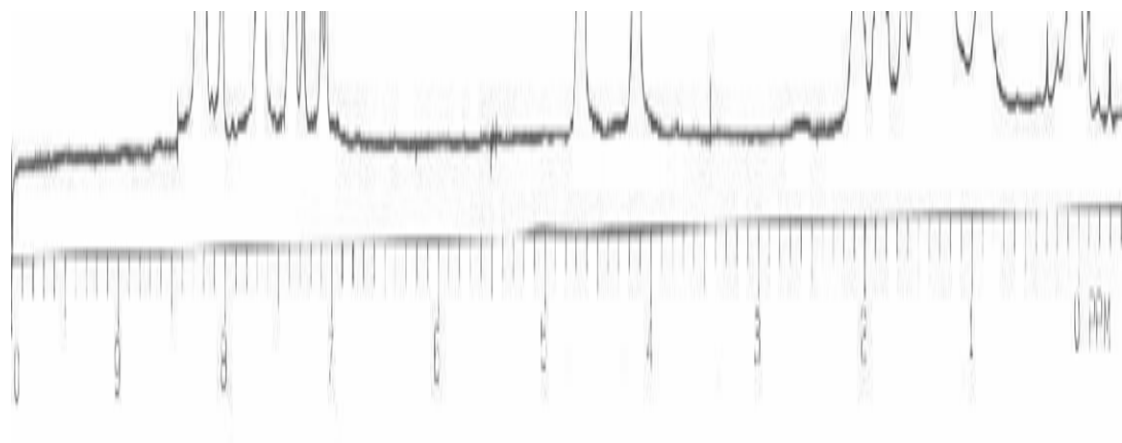


Figura 50. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, **24b**.

Na região aromática, mais precisamente de 164,54 a 114,12ppm do espectro de RMN ^{13}C , verifica-se a sobreposição de sinais importantes para a elucidação da estrutura do composto **24b**. Pode-se destacar a sobreposição dos sinais do carbono da carbonila com o do carbono do anel tetrazol ($-\text{CN}_4-$) em 164,54ppm. Sinais importantes na elucidação da estrutura foram os dos dois carbonos da ligação tripla em 90,87 e 89,66ppm, respectivamente, bem como os sinais em 69,95ppm ($-\text{OCH}_2-$) e 53,32ppm ($-\text{NCH}_2-$). Os demais carbonos metilênicos da cadeia alifática aparecem entre 31,92 e 22,68ppm e os carbonos metílicos em 14,16ppm do espectro.

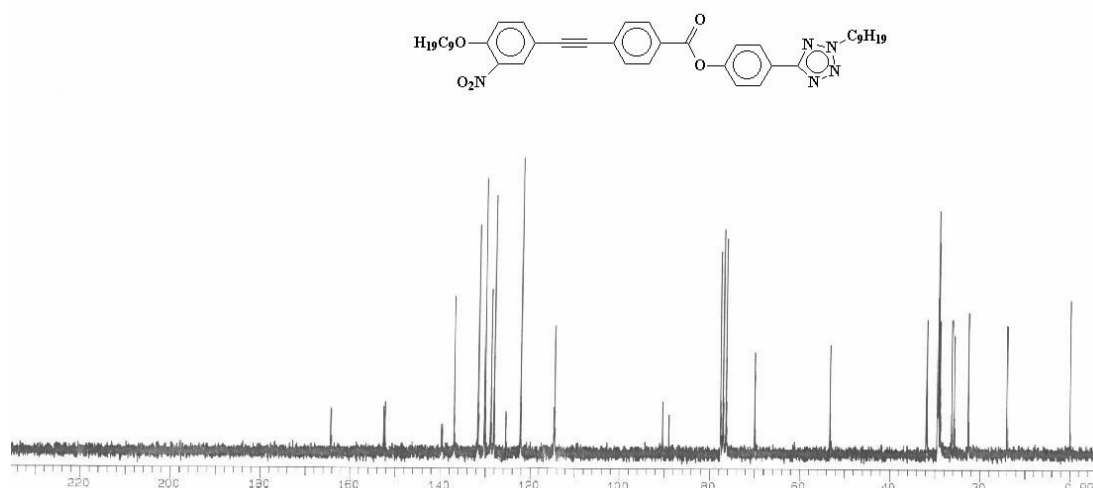


Figura 51. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, **24b**.

O espectro de I.V. auxiliou na elucidação da estrutura do composto **24b**, sendo que na região de 1.740cm^{-1} foi possível visualizar uma banda intensa de absorção, característica da vibração da carbonila.

Durante as tentativas de síntese dos compostos 2-decil-5-[4-(4-noniloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**) e 4-(4-dodeciloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24a**), sempre foram isolados os reagentes e uma mistura de outros produtos não desejados.

Sonogashira⁵⁹ e Rusanov⁶⁰ citam a possibilidade da formação dos compostos 1,4-di(4-alcóxifenil)buta-1,3-diino, estes são formados a partir do acoplamento alcino-alcino. Os compostos 1,4-di(4-alcóxifenil)buta-1,3-diinos sempre foram relatados como subprodutos, nunca como o produto principal da reação como foi observado em nossos experimentos, durante as tentativas de obtenção dos compostos **23** e **24a**. Através de detalhes mecanísticos apresentados na figura 52, pode ser compreendida a formação dos compostos 1,4-di(4-alcóxifenil)buta-1,3-diino.

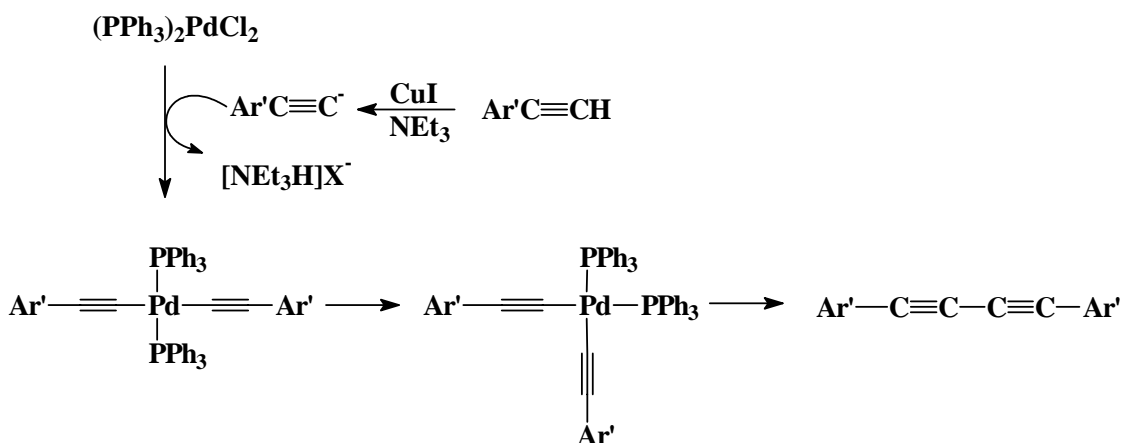


Figura 52. Representação esquemática da sequência catalítica proposta para o acoplamento alcino-alcino formando 1,4-di(4-alcóxifenil)buta-1,3-diino.

Os compostos 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25a**) e 1,4-di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25b**) isolados foram caracterizados por métodos espectroscópicos de I.V. e RMN ^1H de 200MHz e ^{13}C de 50MHz e estão em concordância com as estruturas desenhadas na figura 53.

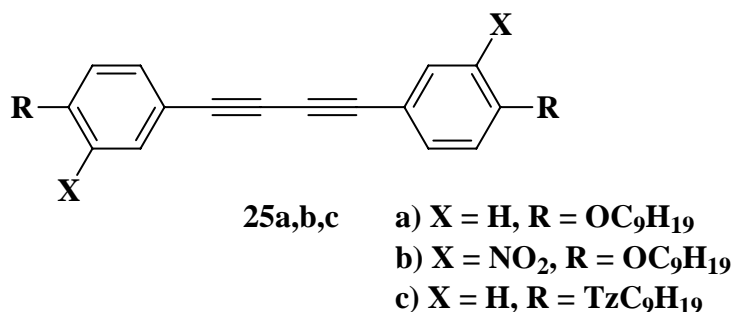


Figura 53. Representação da estrutura geral dos compostos 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25a**), 1,4-di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25b**) e 1,4-di[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil]buta-1,3-diino (**25c**).

Para o composto 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25a**) os espectros de RMN ^1H (200MHz) e ^{13}C (50MHz) estão nas figuras 54 e 55, respectivamente.

Analisando o espectro de RMN ^1H do composto **25a** pode ser observado dois dupletos centrados em 7,44 e 6,83ppm referentes aos hidrogênios aromáticos que fazem parte do sistema $\text{AA}'\text{XX}'$ ($\Delta\nu/J > 6$), sendo que a constante de acoplamento, $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}'}$,

é de 8,7Hz. Outros sinais claros no espectro são: um tripleto referente aos hidrogênios do grupo metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) em 3,95ppm com $J = 6,4\text{Hz}$, um quinteto referente aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) em 1,78ppm, os demais sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática em 1,30ppm e o tripleto dos hidrogênios metílicos em 0,89ppm.

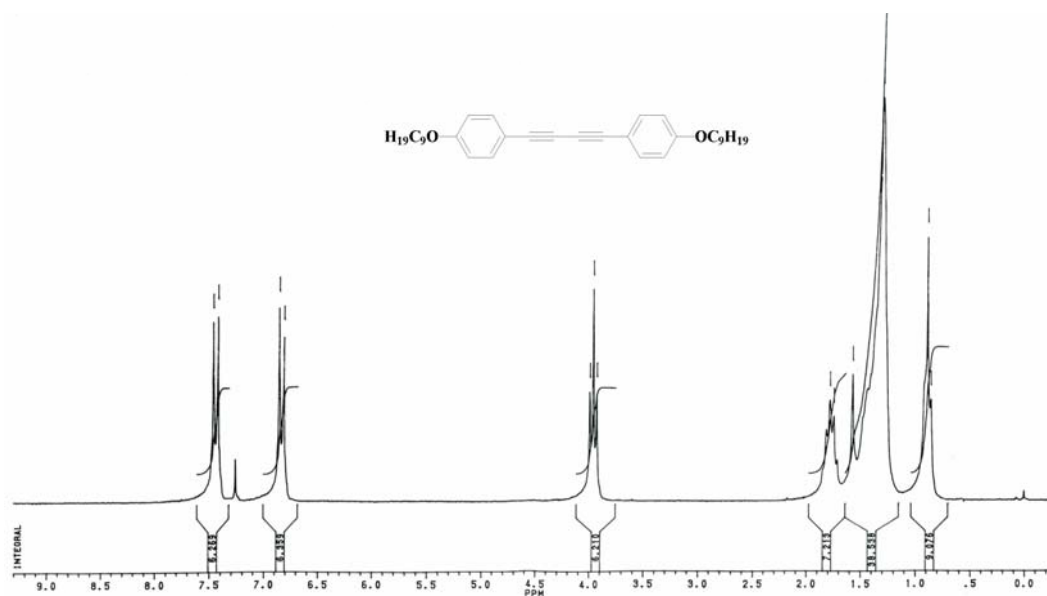


Figura 54. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, **25a**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **25a**, pode-se verificar quatro sinais na região aromática do espectro, os sinais em 159,81 e 113,62ppm são atribuídos aos dois carbonos quaternários e os sinais em 133,97 e 114,60ppm são atribuídos aos dois carbonos terciários. Os sinais em 81,28 e 72,84ppm foram atribuídos aos carbonos da ligação tripla. Os carbonos metilênicos vizinhos ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2-$) encontram-se em 68,10ppm, os demais carbonos metilênicos da cadeia alifática estão entre 31,77 e 22,62ppm e o carbono do grupo metila aparece em 14,06ppm do espectro.

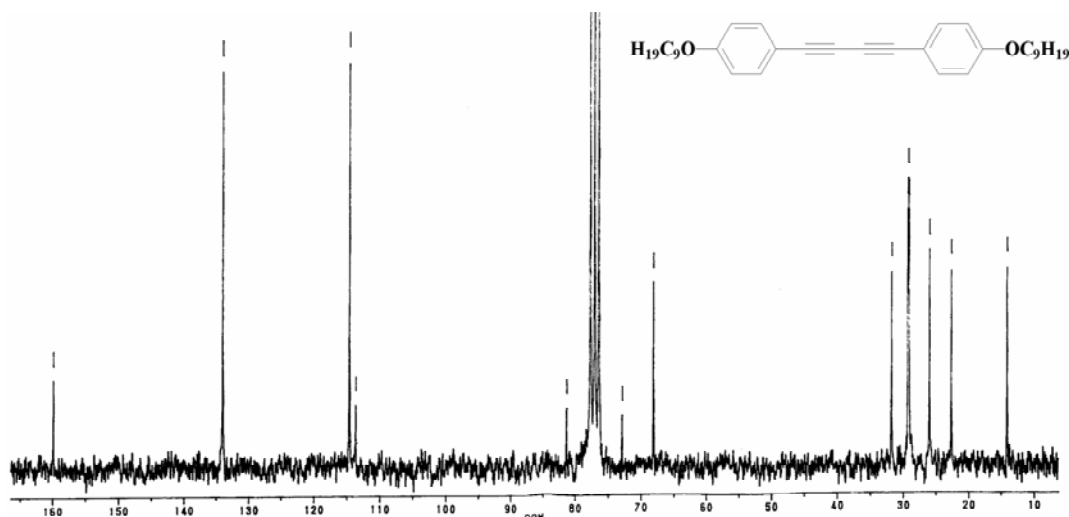
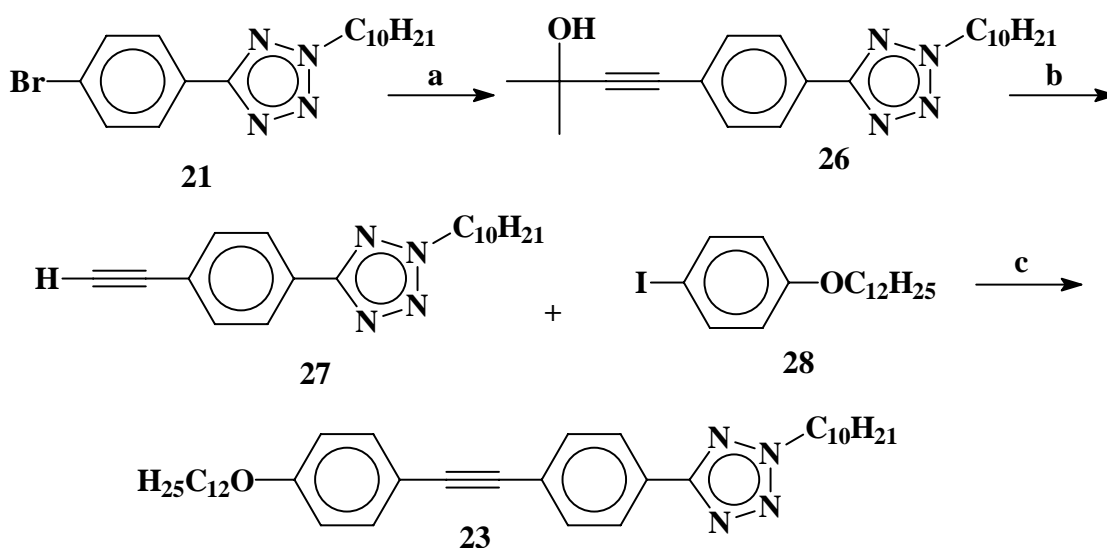


Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, **25a**.

No esquema 13, está descrita uma nova estratégia sintética para preparar o composto 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**). O composto **23** foi obtido pelo acoplamento entre o 2-decil-5-(4-etinilfenil)-2H-tetrazol (**27**) e o 1-dodeciloxi-4-iodobenzeno (**28**). Esta estratégia foi testada porque os iodetos de arila de modo geral são mais reativos que os respectivos brometos.



a) 2-metil-3-butin-2-ol, NEt_3 , CuI , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , THF; b) NaOH , tolueno; c) CuI , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , NEt_3 .

Esquema 13. Rota adotada para a síntese do 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, **23**.

A primeira etapa de síntese do composto **23** envolve o acoplamento entre o 5-(4-bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol (**21**) e o 2-metil-3-butin-2-ol, levando à formação do 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)fenil]-2-metilbut-3-in-2-ol (**26**) com rendimento de 97%. A etapa seguinte corresponde à desproteção do alquínol **26**, obtendo-se o composto 2-decil-5-(4-etinilfenil)-2H-tetrazol (**27**) com rendimento de 86%.

O 1-dodeciloxi-4-iodobenzeno (**28**) foi obtido a partir da iodação do fenol seguida pela reação de alquilação com rendimento total de 85%. Diferentes metodologias sintéticas foram testadas para a iodação do fenol^{74,75,76}. O melhor resultado ocorreu na presença do sal HgCl_2 ⁷⁴.

Os compostos 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**) e o subproduto 1,4-di[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil]buta-1,3-diino (**25c**) foram isolados após coluna cromatográfica e caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H de 200MHz e ^{13}C de 50MHz. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do composto **23** encontram-se nas figuras 56 e 57, respectivamente.

Analisando o espectro de RMN ^1H do composto **23** são visualizados dupletos referentes a dois sistemas aromáticos do tipo $\text{AA}'\text{XX}'$ ($\Delta\nu/J > 10$). Para estes sistemas foi verificado os seguintes deslocamentos químicos: 8,11 e 7,62ppm com $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}'} = 8,3\text{Hz}$ e 7,46 e 6,88ppm com $J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}'} = 7,0\text{Hz}$. Outros sinais claros no espectro são um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos vizinhos ao átomo de nitrogênio ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 4,65ppm com $J = 7,2\text{Hz}$, um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênicos vizinhos ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) em 3,98ppm com $J = 6,5\text{Hz}$, um quinteto atribuído aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$) em 2,07ppm, um quinteto atribuído aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$)

em 1,76ppm, os demais sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos da cadeia alifática em 1,27ppm e o tripleto dos hidrogênios metílicos em 0,88ppm.

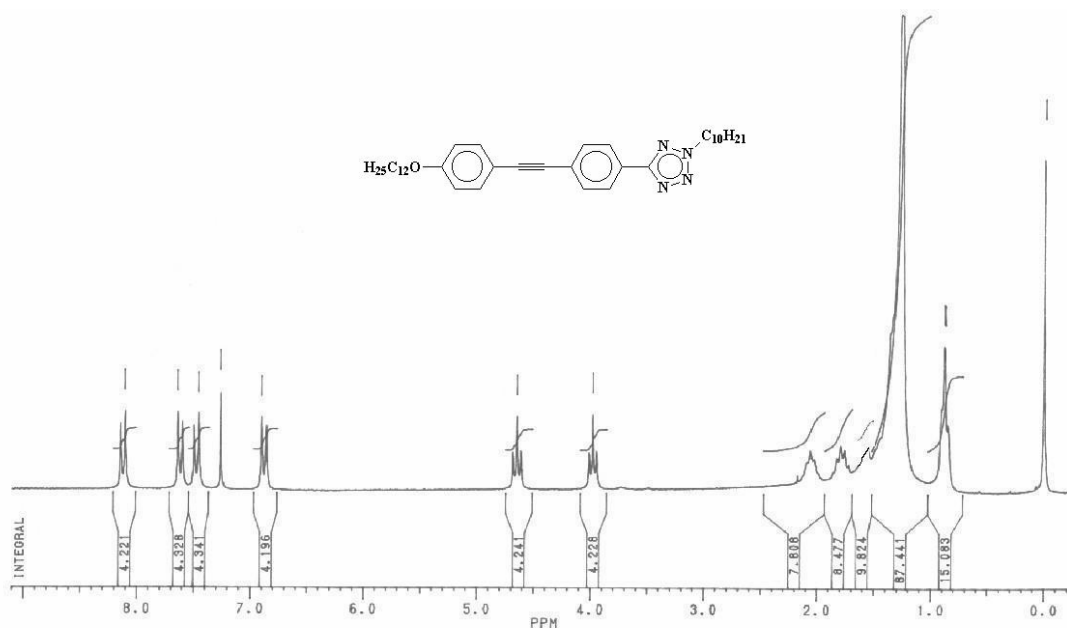


Figura 56. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, **23**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **23** na figura 57, pode-se verificar quatro átomos de carbono terciários que correspondem aos sinais em 133,12, 131,86, 126,66 e 114,57ppm e quatro dos cinco carbonos quaternários que aparecem em 164,56 ($-\text{CN}_4-$), 159,44, 125,58 e 114,74ppm. Deve-se destacar os sinais dos dois átomos de carbono da ligação tripla em 91,37 e 87,66ppm. O carbono metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($-\text{OCH}_2-$) encontra-se em 68,09ppm, o carbono metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio ($-\text{NCH}_2-$) encontra-se em 53,27ppm, sendo que os demais carbonos metilênicos da cadeia alifática estão entre 31,92 e 22,68ppm e o carbono do grupo metila aparece em 14,12ppm do espectro.

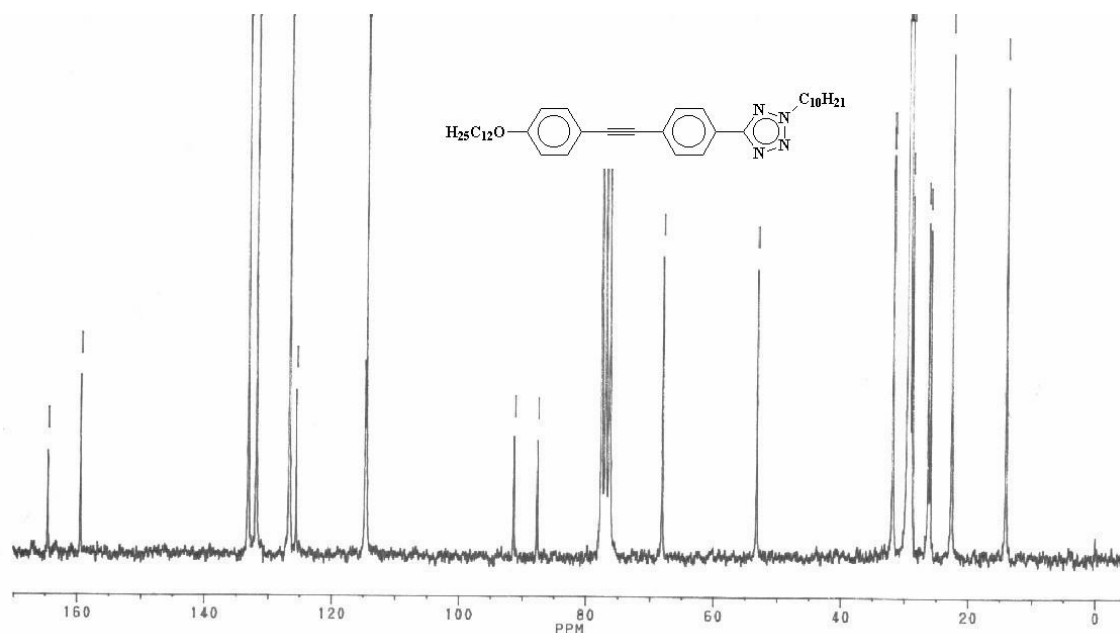
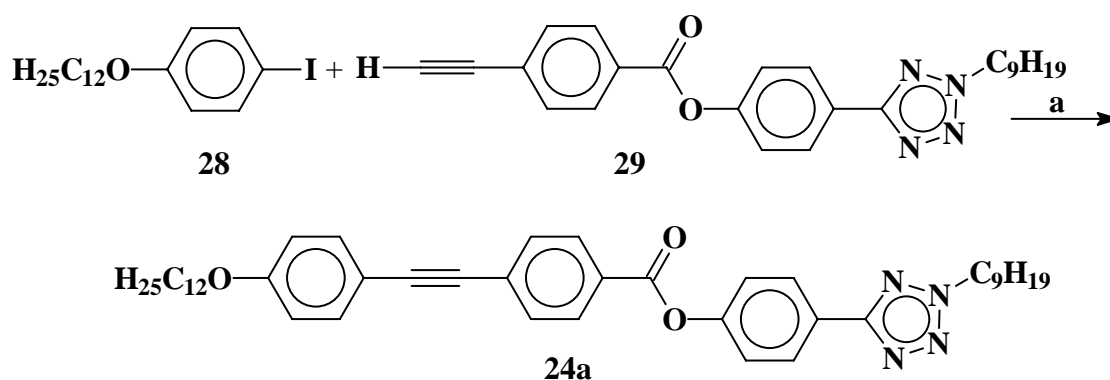


Figura 57. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 2-decil-5-[4-(4-dodeciloxyfeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, **23**.

O composto 4-(4-dodeciloxyfeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil (**24a**) foi obtido pelo acoplamento entre o 1-dodeciloxy-4-iodobenzeno (**28**) e o 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**29**), como descrito no esquema 14.



a) CuI , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , NEt_3 , THF;

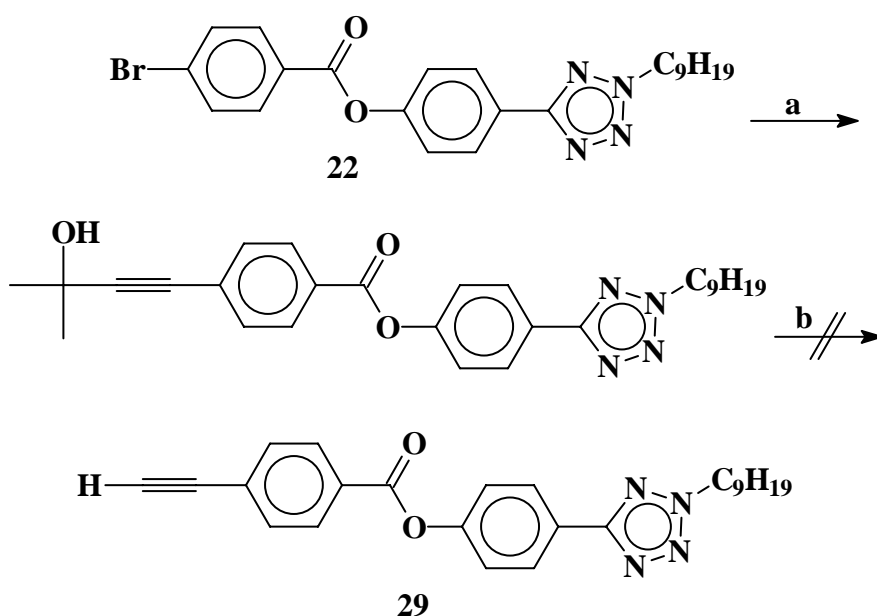
Esquema 14. Rota adotada para a síntese do 4-(4-dodeciloxyfeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil, **24a**.

Algumas considerações devem ser feitas quanto à síntese do composto 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**29**). Antes de ser adotada a rota

do esquema 16, outras alternativas foram testadas, no sentido de reduzir o número de etapas.

No esquema 15, está descrita a tentativa de obter o composto 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**29**) a partir do composto 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**22**). O alquino intermediário foi preparado pelo acoplamento do composto 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**22**) e do 2-metil-3-butin-2-ol.

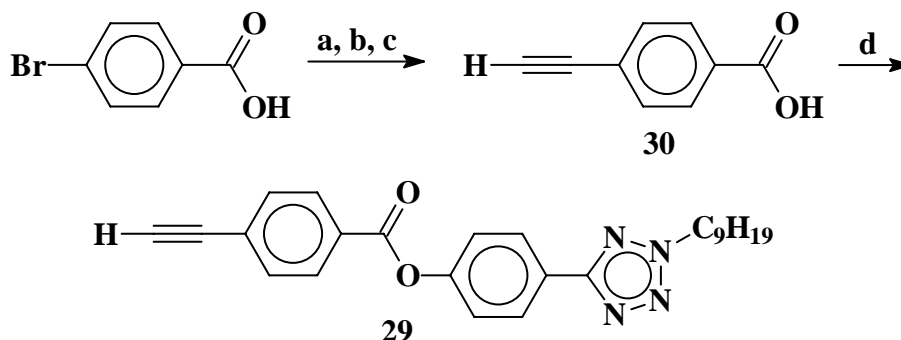
A primeira tentativa de desproteger o alquino foi tratando-o com uma quantidade catalítica de hidróxido de sódio sob refluxo em tolueno anidro, para evitar a hidrólise do éster. Mesmo assim, ocorreu a hidrólise, e foi recuperado o fenol. A desproteção com hidreto de sódio também não foi bem sucedida, o reagente de partida foi recuperado. Apesar de várias alterações nas condições reacionais (solvente, tempo e quantidade de base), o composto **29** não foi isolado.



a) 2-metil-3-butin-2-ol, NEt₃, CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, THF; b) NaOH ou NaH tolueno.

Esquema 15. Rota sintética proposta para o 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, **29**.

O composto 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**29**) foi então preparado seguindo a rota sintética descrita no esquema 16.

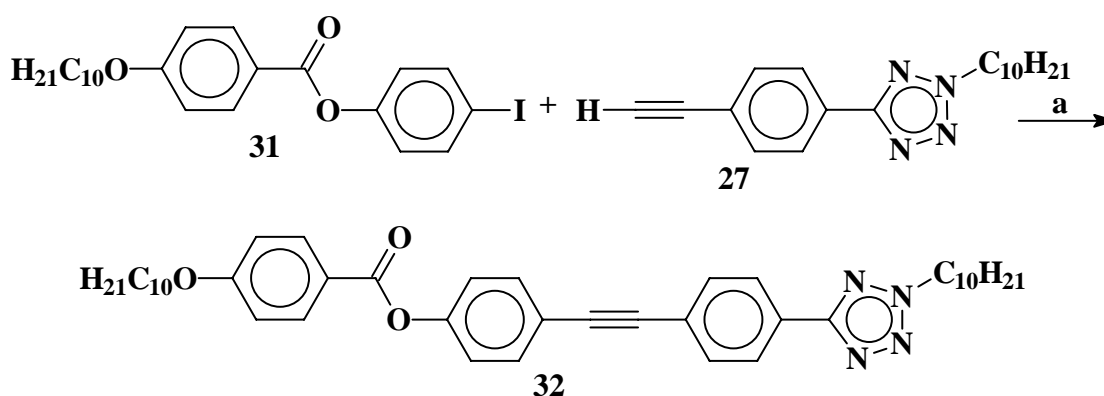


a) EtOH, H₂SO₄; b) HC≡CC(CH₃)₂OH, NEt₃, CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃; c) NaOH, tolueno, H₂O; d) i. SOCl₂, ii. THF, py, HOC₆H₄TzC₉H₁₉;

Esquema 16. Rota sintética adotada para o composto 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**29**).

A primeira etapa da síntese foi a reação de esterificação de Fisher do ácido *p*-bromobenzoico com rendimento de 92%. Posteriormente realizou-se o acoplamento entre o *p*-bromobenzoato de etila e o 2-metil-3-butin-2-ol, com rendimento de 75%. A desproteção do alquínol e hidrólise do éster foi realizada em uma única etapa, fornecendo o ácido 4-etinilbenzoico (**30**), rendimento de 70%. Na última etapa, pela reação de esterificação do cloreto do ácido 4-etinilbenzoico com 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol (**10a**) em THF, foi obtido o composto **29**, com rendimento de 68%.

O composto 4-deciloibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**) foi preparado pela rota descrita no esquema 17.



a) CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, THF, NEt₃.

Esquema 17. Rota sintética adotada para o 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, **32**.

A metodologia sintética usada para preparar o composto 4-deciloibenzoato de 4-iodofenil (**31**) foi adaptada da literatura⁷⁷. A partir do *p*-hidroxibenzoato de metila com brometo de decila sob condição de eterificação de Williamson, seguido de hidrólise em meio básico, foi obtido o ácido *p*-deciloibenzóico. Este ácido foi esterificado com iodofenol, na presença do agente desidratante dicicloexilcarbodiimida e dimetilaminopiridina. Todas as etapas apresentaram rendimentos entre 80 e 90%.

O acoplamento final entre o 2-decil-5-(4-etinilfenil)-2H-tetrazol (**27**) e o 4-deciloibenzoato de 4-iodofenil (**31**) forneceu o 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**), com rendimento de 59%. Os espectros de RMN ¹H de 200MHz e ¹³C de 50MHz do composto **32** estão nas figuras 58 e 59, respectivamente.

No espectro de RMN ¹H, na região aromática, entre 8,14 e 6,97ppm podem ser observados sinais sobrepostos que correspondem aos três sistemas aromáticos do composto **32**. Sinais claros no espectro são: um tripleto atribuído aos hidrogênios metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio (-NCH₂CH₂-) em 4,65ppm com *J* = 7,1Hz, um tripleto referente aos hidrogênios do grupo metilênico vizinho ao átomo de oxigênio (-OCH₂CH₂-) em 4,04ppm com *J* = 6,4Hz, um quinteto referente aos hidrogênios do

segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio ($\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{-}$) em 2,06ppm, um quinteto referente aos hidrogênios do segundo grupo metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$) em 1,82ppm, os demais sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos e metílicos da cadeia alifática estão em 1,26 e 0,89ppm do espectro.

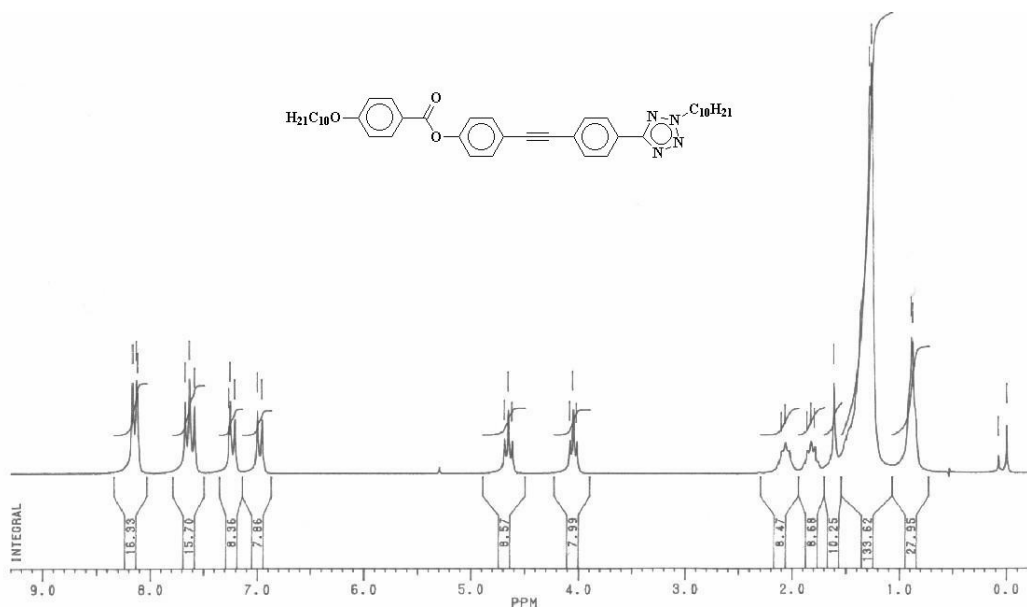


Figura 58. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200MHz) do 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, **32**.

No espectro de RMN ^{13}C do composto **32** na figura 59, pode-se verificar os sinais dos seis átomos de carbono terciários em 132,84, 132,32, 132,06, 126,70, 122,02 e 114,35ppm e oito dos dez átomos de carbono quaternários em 164,61, 164,48, 163,67, 151,16, 127,20, 125,06, 121,22, 120,45ppm. Os sinais atribuídos aos dois átomos de carbono da ligação tripla estão em 90,45 e 88,99ppm do espectro. O carbono metilênico vizinho ao átomo de oxigênio ($\text{-OCH}_2\text{-}$) encontra-se em 68,35ppm, o carbono metilênico vizinho ao átomo de nitrogênio ($\text{-NCH}_2\text{-}$) encontra-se em 53,28ppm, sendo que os demais carbonos metilênicos e metílicos das cadeias alifáticas estão na entre 31,86 e 14,10ppm do espectro.

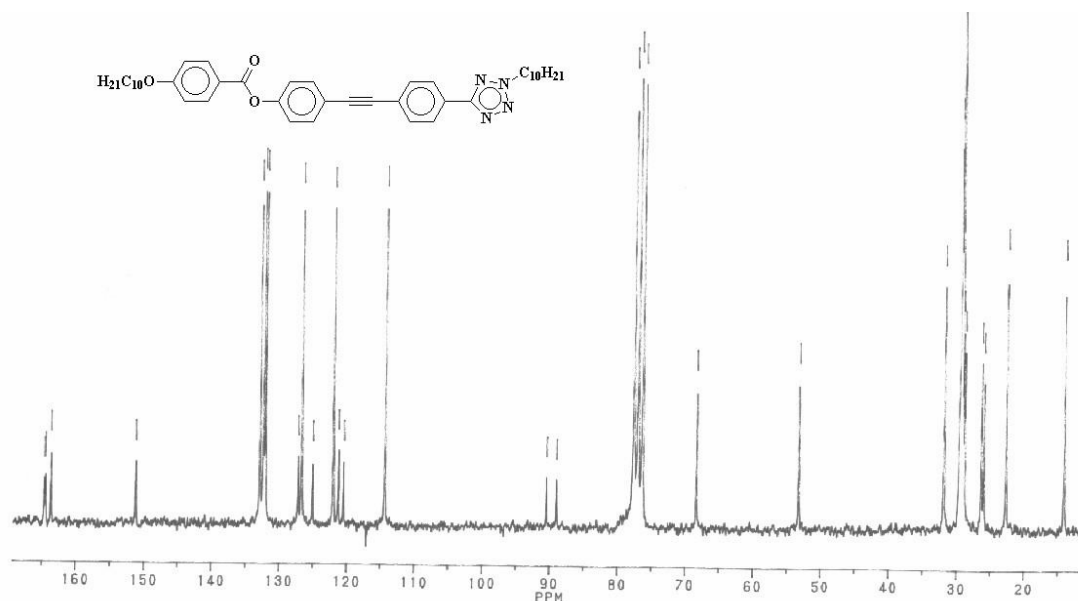


Figura 59. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50MHz) do 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, **32**.

Durante as rotinas experimentais, foram observados alguns cuidados que devem ser tomados para impedir a formação do subproduto 1,4-di(4-alcóxifenil)buta-1,3-diino. A formação do produto desejado é favorecida quando: (a) iodoarenos têm maior seletividade ao ser comparados com bromoarenos; (b) substituintes aceptores de elétrons (-I, -R) em haloarenos promovem a reação; (c) pequenas concentrações de catalisador $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ levam à formação do produto; (d) deve ser usado no mínimo dois equivalentes grama de trifetilfosfina em relação ao catalisador; (e) o melhor solvente foi a mistura trietilamina e tetraidrofurano; (f) a temperatura entre 80 e 90°C acelera a reação e, acima de 95°C, favorece a formação do subproduto; (g) o alquino deve ser adicionado lentamente após o complexo de paládio(0) ter sido formado.

Propriedades térmicas

Com exceção dos compostos 2-decil-5-[4-(4-dodecilo-xifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**) e 1,4-di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25b**) todos os demais compostos finais exibiram fases líquido-cristalinas. As temperaturas de fusão e de

transição de fase, bem como as seqüências de mesofases dos compostos 4-(4-nonloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24a**), 4-(3-nitro-4-nonloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**), 4-deciloibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**), 1,4-di(4-nonloxifenil)buta-1,3-diino (**25a**) e 1,4-di[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil]buta-1,3-diino (**25c**) estão descritos na tabela XII.

Tabela XII. Temperaturas de fusão, de transição de mesofases e de recristalização (°C) dos compostos **24a,b**, **32** e **25a,c**.

Composto	C	Sc	N	I
24a	• 82,0 (75,0)	• 148,0	• 196,2	•
24b	• 63,2 (54,0)	• 160,2	• 164,8	•
32	• 121,5 (117,0)	• 129,8	• 181,9	•
25a	• 109,4 (98,9)	- -	• 136,8	•
25c	• 83,0 (82,5)	- -	• 124,9	•

() temperaturas de recristalização; C: sólido cristalino; Sc: mesofase esméctica C; N: mesofase nemática; I: líquido isotrópico.

As mesofases foram identificadas pela análise das texturas óticas e foram registradas em fotomicrografias.

O composto 2-decil-5-[4-(4-dodeciloibeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**) não exhibe mesomorfismo e possui uma temperatura de fusão de 104,1 a 106,1°C. É conhecido da literatura¹⁷ que séries homólogas de compostos similares exibem propriedades de cristal líquido. No composto **23**, o mesomorfismo foi suprimido devido a presença do substituinte alquiltetrazol. O núcleo rígido do composto não possui

comprimento suficiente para compensar o desvio da linearidade que o anel tetrazol 2,5-dissubstituído proporciona à molécula.

Para os compostos 4-(4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24a**) e 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**), o comprimento do núcleo rígido foi aumentado pela adição de um grupo *p*-benzoato. Este grupo mantém a linearidade, rigidez e aumenta a polarizabilidade da molécula. A presença do grupo carboxilato introduziu um momento dipolar transversal ao eixo molecular aumentando as interações intermoleculares responsáveis pela formação de mesofase.

O composto **24a** apresentou um polimorfismo enantiotrópico. Após a fusão em 82,0°C, emerge a mesofase esmética C, esta é suprimida quando a temperatura atinge 148,0°C e surge a mesofase nemática. A mesofase nemática existe até a temperatura atingir 196,2°C, então o composto entra no líquido isotrópico.

Para o composto **24b** foi observado o mesmo polimorfismo enantiotrópico do composto **24a**, mas devido à presença do grupo nitro ocorreram mudanças significativas nas temperaturas de fusão e transição das fases líquido-cristalinas. A fusão foi em 63,2°C, surgindo a mesofase esmética C, a qual se manteve até a temperatura de 160,2°C, em que deu origem à mesofase nemática. A 164,8°C, o composto passa para o líquido isotrópico. No resfriamento, o composto **24b** recristaliza a 54,0°C.

No composto **24b**, o grupo nitro foi responsável pela redução em 19°C na temperatura de fusão e em 31°C na temperatura de clareamento, quando comparado com o composto **24a**, sem grupo lateral. Conseqüentemente a temperatura de transição e a faixa de existência do mesomorfismo foram também reduzidas. A faixa nemática no composto **24a** foi de 48,2°C, enquanto que, para o composto **24b**, foi de apenas 4,8°C. É

importante ressaltar que foi observada uma ampliação em 29°C na mesofase esmética C para o composto **24b**. O composto **24a** apresenta a mesofase esmética C numa faixa de temperatura de 66°C, enquanto que, no composto **24b**, a faixa de existência da mesofase foi de 97°C.

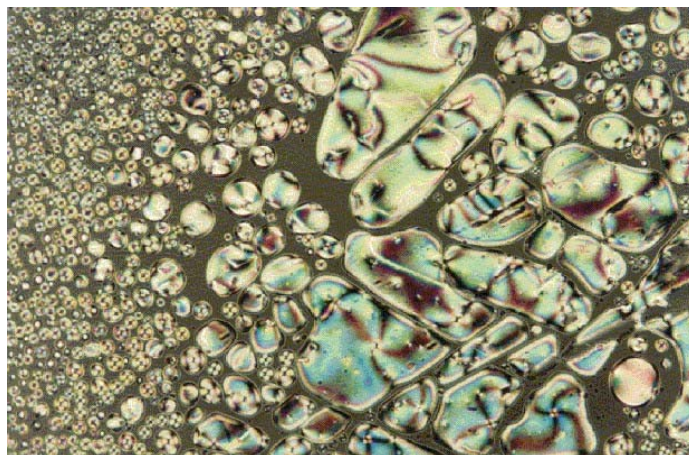
A presença do grupo nitro proporciona efeitos estereo-eletrônicos na estrutura da molécula, que influencia o empacotamento cristalino e o mesomorfismo. O efeito estereo se manifesta no alargamento da molécula, aumentando o volume de van der Waals. O efeito eletrônico é causado pelo forte momento dipolar do grupo nitro. O alargamento molecular leva a um empacotamento mais fraco da rede cristalina, enquanto que o forte momento dipolar confere à molécula uma maior interação local de curto alcance das forças intermoleculares. O balanço destes efeitos resultou na diminuição da temperatura de fusão e uma ampliação do mesomorfismo esmético C.

As texturas das mesofases nemática e esmética C do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**) podem ser observadas nas fotomicrografias 4 e 5, respectivamente.

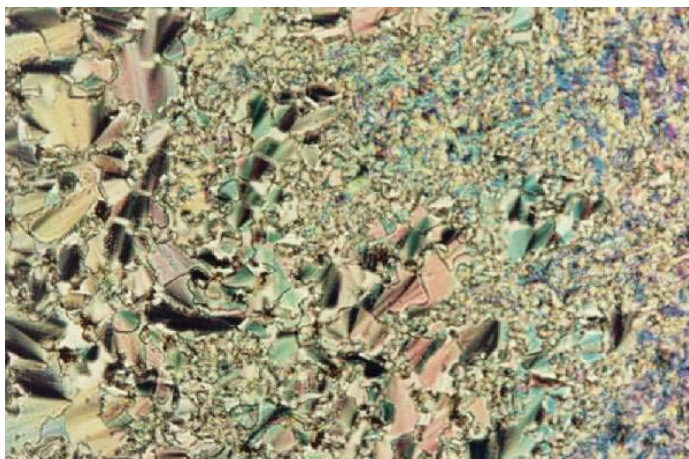
Na fotomicrografia 4, no resfriamento do líquido isotrópico (região escura), emerge a mesofase nemática na forma de gotículas, as quais coalescem para lentamente formar a textura *Schilieren*.

Na textura *Schilieren* mostrada nas fotomicrografias 4 e 5, existem regiões escuras que originam-se de um ponto comum. Esse ponto comum é um ponto de singularidade e as regiões escuras são as linhas de desclinação^f (fios).

^f Esse nome é pelo fato que a linha representa uma descontinuidade na inclinação do diretor (**n**).



Fotomicrografia 4: Textura *Schilieren* da mesofase nemática do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**), $T = 160,7^{\circ}\text{C}$ (33x).



Fotomicrografia 5: Texturas *Schilieren* e focal cônica da mesofase esméctica C do 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**), $T = 54,2^{\circ}\text{C}$ (33x).

Na fotomicrografia 5, coexistem as texturas *Schilieren* e a focal cônica. No resfriamento da mesofase nemática, permanece a textura *Schilieren*, que pode ser observada na parte direita superior da fotomicrografia. Na parte esquerda, é visualizada a textura focal cônica quebrada.

O 4-deciloibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**) foi sintetizado de maneira que os grupos de ligação estivessem em posição invertida quando comparado com o 4-(4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-

il)fenila (**24a**). Esta diferença na estrutura manteve as fases líquido-cristalinas, mas provocou modificações nas temperaturas de fusão, transição e clareamento do composto.

O 4-deciloibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**) apresenta temperatura de fusão a 121,5°C, emergindo a mesofase esmética C. Em 129,8°C, desaparece a mesofase esmética C e surge a mesofase nemática, e, na temperatura de 181,9°C, o composto entra no líquido isotrópico. Comparando os compostos **32** e **24a**, compostos isoméricos, há uma troca nas posições dos grupos acetileno e carboxilato, esta mudança provoca um aumento na temperatura de fusão de 40°C e reduziu a temperatura de clareamento em 14,3°C, consequentemente reduzindo a faixa de mesomorfismo esmético. A faixa de existência da mesofase esmética C é de apenas 8,3°C, e da mesofase nemática é de 52°C.

O composto 1,4-di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25b**) é líquido. Os compostos 1,4-di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino (**25a**) e 1,4-di[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil]buta-1,3-diino (**25c**) apresentam mesomorfismo nemático enantiotrópico. A formação desta mesofase pode ser atribuída à fraca interação intermolecular lateral do núcleo rígido. Para o composto **25a**, a temperatura de fusão é de 109,4°C, surgindo a mesofase nemática, e, em 136,8°C, o composto entra no líquido isotrópico. A temperatura de fusão para o composto **25c** é de 83,0°C, surgindo a mesofase nemática, e, em 124,9°C, entrando no líquido isotrópico.

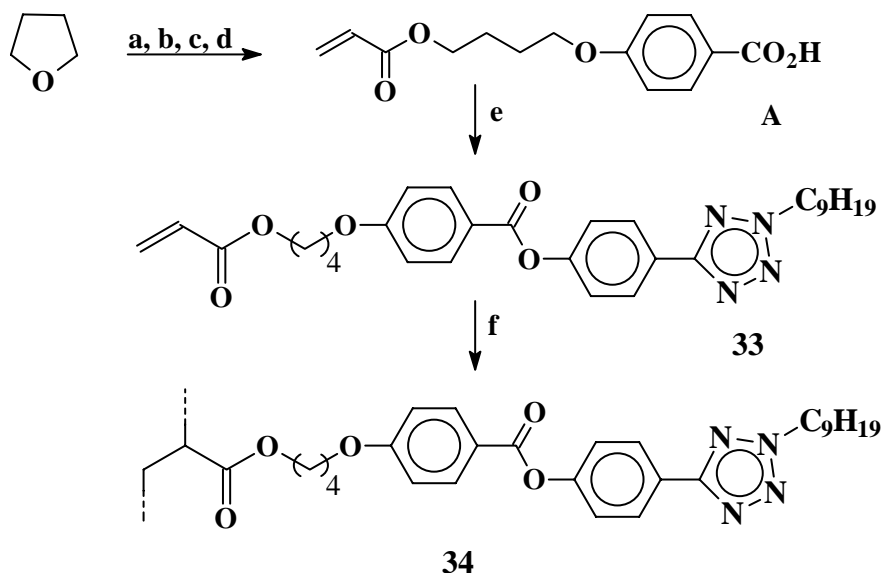
O comprimento do núcleo rígido do composto **25c** compensa o desvio da linearidade causado pelos dois anéis tetrazol 2,5-dissubstituídos, gerando mesomorfismo. As temperaturas de fusão e de clareamento do composto **25c** são

menores do que para o composto **25a** devido à quebra da lineariedade causada pelo anel tetrazol, que proporciona um empacotamento mais fraco da rede cristalina.

4.4. Síntese do monômero com a unidade feniltetrazol e do respectivo homopolímero.

As propriedades mesomórficas podem ser estendidas para compostos de alto peso molecular. A natureza do mesomorfismo depende da relação entre o esqueleto do polímero, unidade mesogênica, grupo espaçador e peso molecular do polímero.

Baseando-se nas considerações acima, foi sintetizado o homopolímero de cadeia lateral, poli[4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] - **34**, cuja estrutura está representada no esquema 18. Este composto foi sintetizado para o estudo das propriedades térmicas de homopolímeros contendo o anel tetrazol.



a) AcOCl , ZnCl_2 ; b) KOH , $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$, DMF, benzeno; c) i. KOH , EtOH, água, ii. HCl , água; d) $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$, $p\text{TSA}$, hidroquinona, CHCl_3 ; e) 5-(4-hidroxifenil)-2-noniltetrazol, DCC, py, $p\text{TSA}$; f) AIBN, tolueno.

Esquema 18. Rota sintética adotada para o poli[4-(4-Acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (**34**).

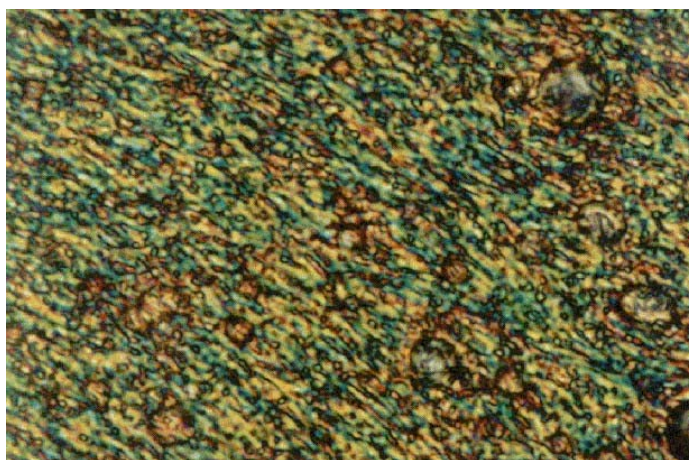
A metodologia adotada para a obtenção do intermediário sintético **A**, é a proposta por Merlo e col⁴⁶. Na primeira etapa (a), prepara-se o acetato de 4-clorobutila, pela abertura e acetilação do anel tetraidrofurano com cloreto de acetila. A etapa seguinte (b) é a reação de eterificação do 4-hidroxibenzoato de metila com acetato de 4-clorobutila sob condições de Williamson, seguido de hidrólise em meio básico (c). A etapa final (d) para obtenção do intermediário sintético **A** é a esterificação do ácido acrílico com o ácido 4-(ω-hidroxibutóxi)benzóico, hidroquinona e pTSA. O 4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**33**) é finalmente preparado pela esterificação do intermediário sintético **A** com 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol (**10a**) em solução de piridina com DCC com um rendimento de 64%.

Os dados de RMN ¹H de 200MHz para o 4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**33**) são: δ (ppm): 8,20 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, -C₆H₄-), 8,15 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, -C₆H₄-), 7,34 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, -C₆H₄-), 6,98 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, -C₆H₄-), 6,43 (dd, $J_{trans} = 17,2\text{Hz}$, $J_{gem} = 1,6\text{Hz}$, 1H), 6,13 (dd, $J_{cis} = 10,3\text{Hz}$, $J_{trans} = 17,2\text{Hz}$, 1H), 5,84 (dd, $J_{cis} = 10,3\text{Hz}$, $J_{gem} = 1,6\text{Hz}$, 1H), 4,65 (t, $J = 7,12\text{Hz}$, 2H, -NCH₂CH₂-), 4,27 (t, 2H, -OCH₂CH₂), 4,10 (t, 2H, -OCH₂CH₂), 2,05 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 1,93 (m, 4H, 2-OCH₂CH₂-), 1,30 (m, 12H), 0,87 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, 3H, -CH₃).

O poli[4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (**34**) foi sintetizado através da reação radicalar utilizando-se AIBN como iniciador à temperatura de 65°C e 72h de reação. O solvente da reação foi o tolueno e o homopolímero foi precipitado em metanol e para purificação este foi redissolvido em tolueno e reprecipitado em metanol frio.

O espectro de RMN ^1H de 200MHz para o poli[4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (**34**) é caracterizado pela presença de sinais alargados e pelo desaparecimento dos picos da terminação acrilato em 6,43 e 5,84ppm.

O 4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**33**) não apresenta propriedades líquido-cristalinas e possui temperatura de fusão de 67,8 - 68,4°C. O poli[4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (**34**) exibiu propriedades mesomórficas a 70°C, e a mesofase desaparece a 129°C, entrando no líquido isotrópico. Devido a elevada massa molecular (M_n 7462), o composto leva horas para se auto-organizar, e sua textura não é bem definida, no entanto observa-se uma elevada birrefringência típica de mesofase (fotomicrografia 6). A amostra exibe birrefringência mesmo à temperatura ambiente, sendo que não ocorre cristalização.



Fotomicrografia 6: Textura observada para o poli[4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila] (**34**) na $T = 23,6^\circ\text{C}$ (125x).

5. Conclusões

Os ligantes, 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a,b**), isonicotinato de 4-alcoxifenila (**5a,b**), isonicotinato de 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**11a,b,c**) e isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila (**14b**) foram sintetizados. Todos os ligantes possuem núcleos rígidos, devido à presença de dois ou mais anéis aromáticos (piridina, tetrazol e benzeno) e grupos de ligação (carboxilato e acetileno), fazendo com que os ligantes apresentem características estruturais desejáveis para o surgimento do mesomorfismo. Porém, infelizmente nenhum dos ligantes apresentou comportamento líquido-cristalino. O fator que prevalece para a não estabilização de mesofases foi a ausência de um grupo terminal no anel piridínico.

O interesse na preparação de ligantes derivados da piridina residiu na capacidade destes compostos de formar seus respectivos N-óxidos e complexos metálicos de prata e paládio. Assim, a partir dos ligantes foram sintetizados os 1-óxido-4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**15a,b**) e os bis[4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I) perclorato (**16a,b**), diacetato-bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]paládio(II) (**16c**), bis(isonicotinato de 4-alcoxifenila)prata(I) perclorato (**17a,b**), bis[isonicotinato de 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I) perclorato (**18a,b,c**) e bis[isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila]prata(I) perclorato (**19b**).

Os N-óxido **15a,b** e os complexos **16a,b,c** não apresentaram mesomorfismo, e este fato foi atribuído ao acentuado desvio da linearidade do núcleo rígido, produzido pelo anel tetrazol. Os demais complexos apresentaram ampla faixa de mesomorfismo esmétrico A, em elevadas temperaturas de fusão e de clareamento, geralmente

acompanhados de decomposição térmica. As elevadas temperaturas de fusão dos complexos foi atribuída à presença do átomo metálico.

Estudos comparativos estabeleceram alguma relação entre o comprimento do núcleo rígido e as propriedades mesomórficas, visto que foram sintetizados ligantes e complexos com comprimento crescente do núcleo rígido.

Foram realizadas as sínteses e caracterizações de compostos que contêm nas suas estruturas as unidades tolano e tetrazol. A unidade tolano tem sido incorporada em muitos compostos líquido-cristalinos visto que estes materiais apresentam baixa viscosidade e alta birrefringência, características desejáveis para aplicações. O anel tetrazol 2,5-dissubstituído altera a linearidade e a polarizabilidade dos compostos, assim observou-se que o anel tetrazol contribuiu para um empacotamento cristalino e arranjo mesomórfico debilitado, conduzindo a sistemas de baixa temperatura.

Os cristais líquidos, 2-decil-5-[4-(4-dodeciloifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol (**23**), 4-(4-dodeciloifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24a**), 4-(3-nitro-4-noniloifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**24b**) e 4-deciloibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila (**32**) foram sintetizados via acoplamento cruzado catalisado por paládio. Todos os compostos apresentaram mesofases esméctica C e nemática enantiotrópicas, sendo que o composto **24b** apresentou menor temperatura de fusão e maior faixa de mesomorfismo esméctico C. Verificou-se que o substituinte lateral nitro, diminuiu ainda mais a temperatura de fusão, no entanto manteve o mesomorfismo do composto. Devido a presença da mesofase esméctica C os compostos sintetizados tornam-se de grande importância e são compostos potenciais para gerar ferroeletricidade.

Finalizando, foi sintetizado um monômero contendo o anel tetrazol, o qual não apresentou mesofases. O monômero, 4-(4-acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (**33**), foi polimerizado via reação radicalar, levando ao homopolímero (**34**) com mesomorfismo esmétrico à temperatura ambiente.

6. Seção Experimental

6.1 Material e instrumentação

Todos os reagentes usados foram comprados das companhias Aldrich Chemical, Merck, Reagen, Vetec, Nuclear, Quimex, Grupo Química, entre outras, e usados como recebidos. Os solventes foram tratados de acordo com os métodos tradicionais encontrados na literatura especializada. As análises de cromatografia em camada fina foram executadas em placas de alumínio Merck 60F-254 com 0,2mm de sílica gel. Purificações por colunas cromatográficas foram feitas utilizando-se sílica gel 60 Merck 70-230mesh.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono foram obtidos com o espectrômetro Brüker AC-200F (^1H : 200MHz e ^{13}C : 50MHz). Os espectros foram obtidos usando tubos de diâmetro de 5mm e como solvente clorofôrmio ou dimetilsulfóxido deuterados. Os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm), usando como padrão interno o tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio (KBr) quando a amostra apresentava-se sólida e quando a amostra era líquida foi feita uma película da amostra entre dois cristais de KBr, no espectrômetro Perkin-Elmer modelo 781.

As análises elementares foram realizadas no analisador Perkin-Elmer modelo 2400CHN.

As temperaturas de transição e as texturas dos compostos foram analisadas utilizando-se um microscópio de luz polarizada Leitz Ortholux acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler FP 82. Sendo que os valores das temperaturas de

transição foram confirmadas utilizando-se a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC-20). Para esta análise foram usadas cápsula de alumínio seladas e fluxo de nitrogênio.

As fotomicrografias das texturas foram registradas em um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 acoplado a um sistema de aquecimento digital Mettler FP 82HF e a uma câmera fotográfica Olympus PM30 com espesímetro digital.

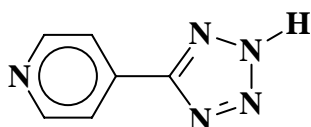
Raio-X, obtenção de dados e refinamento da estrutura

Dados de raio-X foram adquiridos em um difratômetro Nonius CAD-4. A análise de raio-X do composto **16a** foi possível por ter sido isolado um cristal incolor a partir da recristalização com 1-butanol. Os dados foram medidos em um difratômetro CAD-4 usando um monocromador de grafite, radiação Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). As constantes de cela foram determinadas concentrando 25 reflexões na faixa theta 9.70° - 13.25° . Foram coletadas reflexões de intensidade de 6520 usando varredura $\omega/2\theta$ a temperatura ambiente. Todas as reflexões foram corrigidas por Lorenz e fatores de polarização. Uma correção de absorção baseada no 7 ψ -scans foi também aplicada⁷⁸, com fatores de transmissão de máximo e mínimo de 0.95659 e 0.82643. A estrutura foi resolvida por método direto e refinada pelo método matriz inteira e mínimos quadrados usando programas SHELXS97 e SHELXL97⁷⁹, respectivamente. Todos os átomos pesados foram refinados anisotropicamente, enquanto que os átomos de H foram adicionados nas suas posições calculadas e incluídos nos cálculos de estrutura de fatores usando um modelo de construção. Existem dois átomos de carbono desordenados no final da cadeia carbônica, onde os átomos C14 e C15 tem duas posições possíveis. O lugar ocupado por estes átomos foi refinado e eles estão 0.45(3) para C14 e C15 e

0.55(3) para C14* e C15*. Uma perspectiva da estrutura molecular foi executada com programa ZORTEP⁸⁰. Informações adicionais sobre dados cristalográficos e refinamento estão listados na tabela VII e VIII.

6.2. Sínteses

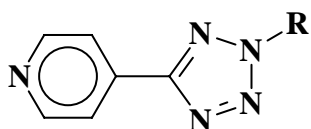
4-(2H-Tetrazol-5-il)piridina, 2



Uma suspensão de 4-cianopiridina (10,0g – 0,10mol), azoteto e sódio (25,0g – 0,40mol) e cloreto de amônia (20,6g – 0,40mol) em 100mL de dimetilformamida foram agitados durante uma noite a 160°C. Após resfriar, o solvente foi retirado no rotaevaporador. O resíduo foi vertido em 200mL de gelo e acidificado cuidadosamente com ácido clorídrico até pH 6. O precipitado amarelo foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água gelada. O composto foi recristalizado em etanol/água, obtendo-se um sólido amarelo com rendimento de 70,0% (9,9g), p.f. 261,0-263,4°C (p.f.⁸¹ 254°C).

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{max} : 3058, 2530, 2110, 2024, 1632, 1528, 1438, 1388, 846.

4-(2-Alquil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 3a,b



Uma solução de 4-(2H-tetrazol-5-il)piridina (5,0g – 34,0mmol), brometo de alquila (34,0mmol) e carbonato de potássio (4,8g – 34,0mmol) em 100mL de cicloexanona

foram refluxados durante 56 horas. Após resfriar a temperatura ambiente, o sólido foi filtrado. O solvente foi concentrado no rotaevaporador e o resíduo foi destilado fornecendo o produto puro.

4-(2-Nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 3a: Foi obtido um líquido amarelo quando destilado a 180°C (0,5mmHg) e com rendimento de 70,0% (6,5g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 2856, 1612, 1460, 1420, 836, 754.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,76 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,02 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,68 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,07 (quint., 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,72 ($-\text{CN}_4-$), 150,36, 134,66, 120,48, 53,24 ($-\text{NCH}_2-$), 31,52, 29,08, 29,03, 28,88, 28,62, 26,07, 22,37 (7C, $-\text{CH}_2-$, cadeia nonila), 13,83 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 65,98% de C, 8,02% de H e 24,73% of N; teórico 65,90% de C, 8,48% de H e 25,62% de N.

4-(2-Tetradecil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 3b: O composto foi purificado por destilação a 195°C (0,4mmHg) ou recristalizado em acetonitrila/água obtendo-se um sólido amarelo com rendimento de 75,0% (7,9g), p.f. 49,3°C.

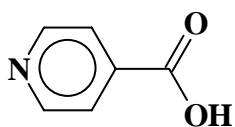
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2920, 2848, 1610, 1466, 1422, 836, 770, 750.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,76 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,02 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,68 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,10 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,25 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,72 ($-\text{CN}_4-$), 150,36, 134,66, 120,48, 53,24 ($-\text{NCH}_2-$), 31,52, 29,08, 29,03, 28,88, 28,62, 26,07, 22,37 (12C, $-\text{CH}_2-$, cadeia tetradecila), 13,83 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 69,63% de C, 9,26% de H e 2,29% de N; teórico 69,45% de C, 10,30% de H e 20,25% de N.

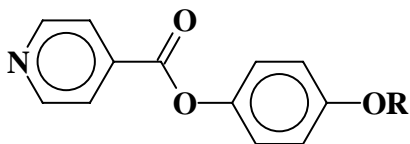
Ácido isonicotínico, 4



Em um balão de 50mL foi solubilizado 2mL de isonicotinato de etila em 30mL de metanol e foi adicionado uma solução de hidróxido de sódio (0,6g em 10mL da água). A mistura permaneceu em refluxo por 4 horas. Após ter resfriado a temperatura ambiente esta foi vertida em gelo e acidificada até pH 4, com solução de ácido clorídrico 5%. O precipitado formado foi filtrado a vácuo e lavado com água gelada. O ácido isonicotínico foi obtido com rendimento de 84% (1,4g) e ponto de fusão de 204°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3456, 2372, 1718, 1616, 1564, 1412, 1336, 1300, 1232, 1150, 1094, 1028 e 856.

Isonicotinato de 4-alcoxifenila, 5a,b



O ácido isonicotínico (0,63g – 5,08mmol) foi refluxado com 20mL de cloreto de tionila (recém destilado) por 4 horas. O excesso de cloreto de tionila foi removido no rotaevaporador. Uma solução do *p*-alcoxifenol⁵⁸ (5,08mmol) em piridina e tetraidrofurano foi adicionado sobre o cloreto do ácido isonicotínico. Esta

mistura foi refluxada por 12 horas. Após a mistura resfriar, foi vertida em 10g de gelo/água. O produto foi isolado por filtração a vácuo, lavado com água fria e recristalizado.

Isonicotinato de 4-heptiloxifenila, 5a: O composto foi recristalizado com etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 62,0% (1,6g), p.f. 67,0 - 67,2°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2954, 2930, 2856, 1744, 1512, 1472, 1440, 1286, 1250, 1220, 1202, 1102, 1016, 824 e 698.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,84 (d, $J = 4,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,02 (d, $J = 4,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,12 (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,93 (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3,92 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,75 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,16 ($-\text{CO}_2-$), 157,27, 150,81, 143,78, 136,98, 123,21, 122,09, 115,22, 68,50 ($-\text{OCH}_2-$), 31,94, 29,69, 29,15, 26,05, 22,71 (5C, $-\text{CH}_2-$, cadeia heptila), 14,13 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 72,80% de C, 7,31% de H e 4,46% de N; teórico 72,84% de C, 7,35% de H e 4,47% de N.

Isonicotinato de 4-tetradeciloxifenila, 5b: O composto foi recristalizado com etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 70,0% (2,09g), p.f. 94,0-95,2°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2954, 2918, 2850, 1736, 1514, 1468, 1408, 1294, 1252, 1206, 1100, 874, 816, 752 e 700.

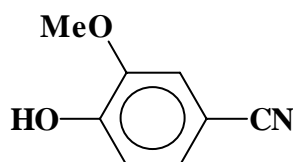
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,85 (d, $J = 5,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,00 (d, $J = 5,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,12 (d, $J = 9,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,93 (d, $J = 9,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3,96 (t,

$J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,79 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) 1,27 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,10 ($-\text{CO}_2-$), 157,26, 150,80, 143,78, 136,98, 123,21, 122,09, 115,22, 68,49 ($-\text{OCH}_2-$), 31,94, 29,68, 29,39, 26,05, 22,71 (12C, $-\text{CH}_2-$, cadeia tetradecila), 14,13 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 75,90% de C, 8,98% de H e 3,37% de N; teórico 75,91% de C, 9,00% de H e 3,40% de N.

4-Ciano-2-metoxifenol, 6b

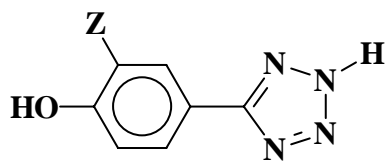


A vanilina foi solubilizada (20,0g – 131,0mmol) em 100mL de etanol. Então, foi adicionado cloridrato de hidroxilamina (9,1g – 131,0mmol) e 6,5mL de piridina. A mistura permaneceu 6 horas em refluxo. O solvente foi removido no rotaevaporador. A oxima foi obtida na forma de um óleo.

Sobre a oxima foi vertido 50mL de anidrido acético, que ficou durante uma noite em refluxo. Após a mistura resfriar, esta foi vertida em água. O precipitado foi filtrado a vácuo e recristalizado em água. O composto puro foi obtido com rendimento de 65% (16,4g), p.f. 87-89°C (p.f.⁸² 85-87°C).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3470, 2228, 1590, 1518, 1280, 1248, 1196, 1170, 848, 826.

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, ppm) δ : 10,36 (largo, 1H, $-\text{OH}$), 7,43 (d, $J = 1,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,35 (dd, $J = 8,1\text{Hz}$, $J 1,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,00 (d, $J = 8,1\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 3,90 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

4-(2H-Tetrazol-5-il)fenol⁸³, 7a;**2-Metoxi-4-(2H-Tetrazol-5-il)fenol, 7b**

Uma suspensão de 4-cianofenol (17,9g – 0,15mol) ou 4-ciano-2-metoxifenol (22,4g – 0,15mol), azoteto de sódio (37,5g – 0,60mol) e cloreto de amônio (30,9g –

0,60mol) em 100mL de dimetilformamida foram agitados durante uma noite a 160°C. Após resfriar, parte do solvente foi removido no rotaevaporador e a mistura reacional foi vertida em 250mL de gelo/água e acidificado com ácido clorídrico. O precipitado branco foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água fria. O composto foi recristalizado em água.

4-(2H-Tetrazol-5-il)fenol, 7a: É um sólido branco, rendimento de 80,0% (19,4g), p.f. 241,8°C.

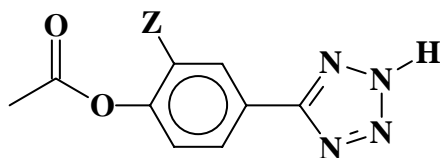
IV (KBr, cm⁻¹) ν_{\max} : 3420, 2710-2630 (largo), 1614, 1414, 1280, 840.

RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm) δ : 10,30 (s largo, 1H, -OH), 7,95 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 2H, -C₆H₄-), 7,05 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 2H, -C₆H₄-), 4,65 (s largo, 1H, -CN₄H).

2-Metoxi-4-(2H-Tetrazol-5-il)fenol, 7b: É um sólido branco, rendimento de 61,0% (5,5g), p.f. 215,6-217,1°C.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{\max} : 3410, 2710-2630 (largo), 1608, 1514, 1250, 840.

RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm) δ : 9,81 (largo, 1H, -OH), 7,58 (d, $J = 1,7\text{Hz}$, 1H, -C₆H₃-), 7,50 (dd, $J = 8,1\text{Hz}$, $J = 1,7\text{Hz}$, 1H, -C₆H₃-), 6,97 (d, $J = 8,1\text{Hz}$, 1H, -C₆H₃-), 3,87 (s, 3H, -OCH₃), 3,51 (largo, 1H, -CN₄H).

*Acetato de 4-(2H-tetrazol-5-il)fenila, 8a;**Acetato de 2-metoxi-4-(2H-tetrazol-5-il)fenila, 8b*

Um solução de hidróxido de sódio 3M foi adicionado sobre uma suspensão de 4-(2H-tetrazol-5-il)fenol (8,1g – 50,0mmol) ou 2-metoxi-4-(2H-tetrazol-5-il)fenol (8,8g – 50,0mmol) em 30mL de água. Foi adicionada uma quantidade suficiente de solução de hidróxido de sódio para dissolver por completo o fenol. Então foi adicionado gelo na solução e anidrido acético (5,0mL – 53,0mmol). A mistura foi agitada vigorosamente por 10 a 15 minutos, ocorrendo a precipitação do produto. A mistura reacional foi acidificada com ácido clorídrico. O acetato foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água fria. O produto foi recristalizado em etanol/água.

Acetato de 4-(2H-tetrazol-5-il)fenila, 8a: É um sólido branco, rendimento de 98,0% (10,0g), p.f. 182°C.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{\max} : 2716-2620 (largo), 1754, 1614, 1502, 1212, 912.

RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm) δ : 8,18 (d, J = 8,7Hz, 2H, -C₆H₄-), 7,49 (d, J = 8,7Hz, 2H, -C₆H₄-), 6,21 (s largo, 1H, -CN₄H), 2,39 (s, 3H, CH₃CO₂-).

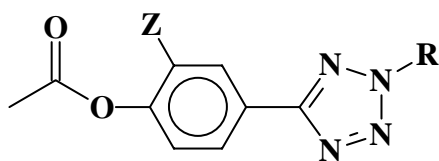
Acetato de 2-metoxi-4-(2H-tetrazol-5-il)fenila, 8b: É um sólido branco, rendimento de 94,0% (6,3g), p.f. 202,8-203,8°C.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{\max} : 2980-2652 (largo), 1754, 1508, 1270, 1212, 1020, 866.

RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm) δ : 7,85 (d, $J = 1,7\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,74 (dd, $J = 8,2\text{Hz}$, $J = 1,7\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,43 (d, $J = 8,2\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 3,98 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3,61 (s largo, 1H, $-\text{CN}_4\text{H}$), 2,39 (s, 3H, CH_3CO_2-).

Acetato de 4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 9a,c

Acetato de 2-metoxi-4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 9b



Uma solução do acetato de 4-(2H-tetrazol-5-il)fenila ou acetato de 2-metoxi-4-(2H-tetrazol-5-il)fenila (8,0mmol), brometo de alquila (8,0mmol)

e carbonato de potássio (1,1g – 8,0mmol) em 100mL cicloexanona foi refluxado durante 56 horas. Após resfriar, o sólido foi filtrado. O solvente foi removido no rotaevaporador e o resíduo recristalizado.

Acetato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 9a: O composto foi recristalizado com etanol/água obtendo-se um sólido branco com rendimento de 70,0% (1,8g), p.f. 53,0 - 54,1°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2716, 1754, 1502, 1282, 912.

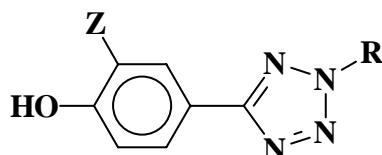
Acetato de 2-metoxi-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 9b: O composto foi usado bruto.

Acetato de 4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 9c: O composto foi recristalizado com etanol/água obtendo-se um sólido branco com rendimento de 75,0% (2,4g), p.f. 61,2-62,5°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2716, 1754, 1502, 1282, 912.

4-(2-Alquil-2H-tetrazol-5-il)fenol, 10a,c;

2-Metoxi-4-(2-alquil-2H-tetrazol-5-il)fenol, 10b



Uma solução de hidróxido de potássio (0,45g – 8,0mmol de KOH em 10mL de água) foi adicionada sobre uma solução do acetato de 4-(2-alquil-2H-tetrazol-5-il)fenila ou acetato de 2-metoxi-4-(2-alquil-2H-tetrazol-5-il)fenila, (8,0mmol) em 50mL de etanol. A mistura reacional foi refluxada durante 4 horas. A mistura após resfriar a temperatura ambiente, foi vertida em 100g de gelo e acidificada com ácido clorídrico. Foram feitas três extrações da fase aquosa com éter etílico. O extrato etéreo foi reunido e lavado com água, seco sobre sulfato de sódio. Após o sulfato de sódio ser filtrado o solvente foi retirado no rotaevaporador.

4-(2-Nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol, 10a: O produto bruto foi recristalizado em etanol obtendo-se um sólido branco com rendimento de 98% (2,8g), p.f. 72,0°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3144, 2924, 2852, 1614, 1460, 842.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,00 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,97 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4.,62 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,05 (quint., 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,90 ($-\text{CN}_4-$), 158,18, 128,55, 119,42, 116,01, 53,27 ($-\text{NCH}_2-$), 31,90, 29,62, 29,33, 28,88, 26,34, 22,67 (7C, $-\text{CH}_2-$, cadeia nonila), 14,10 (1C, $-\text{CH}_3$).

2-Metoxi-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenol, 10b: O composto foi recrystalizado com hexano obtendo-se um sólido branco, com rendimento de 60,0% para as duas etapas (2,17g), p.f. 53,5°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3244, 2922, 2848, 1602, 1488, 1282, 880, 794, 760.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,66 (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 6,99 (d, $J = 7,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 4,61 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 3,98 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2,05 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,25 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

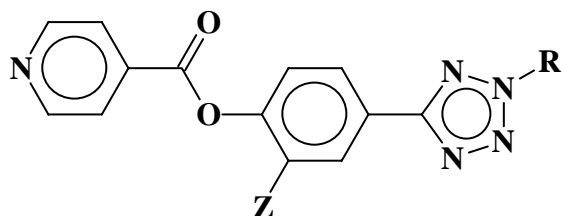
RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 165,66, 164,99, 164,91 ($-\text{CN}_4-$), 121,15, 120,13, 115,53, 109,86, 56,77 ($-\text{OCH}_3$), 53,27 ($-\text{NCH}_2-$), 32,57, 30,30, 30,15, 30,02, 29,56, 27,02, 26,60, 23,34 (12C, $-\text{CH}_2-$, cadeia tetradecila), 14,77 (1C, $-\text{CH}_3$).

4-(2-Tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenol, 10c: O produto bruto foi recrystalizado em etanol, obtendo-se um sólido branco com rendimento quantitativo (3,4g), p.f. 81,5°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3151, 2922, 2850, 1614, 1464, 910, 840.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,01 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,97 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,62 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,05 (quint., 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,25 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,90 ($-\text{CN}_4-$), 158,18, 128,55, 119,42, 116,01, 53,27 ($-\text{NCH}_2-$), 31,90, 29,62, 29,33, 28,88, 26,34, 22,67 (12C, $-\text{CH}_2-$, cadeia tetradecila), 14,10 (1C, $-\text{CH}_3$).

*Isonicotinato de 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 11a,c;**Isonicotinato de 2-metoxi-4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 11b*

O ácido isonicotínico (0,63g – 5,08mmol) foi refluxado com 20mL de cloreto de tionila (recém destilado) por 4 horas. O excesso de cloreto de tionila

foi removido no rotaevaporador. Uma solução do 4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenol ou 2-metoxi-4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)fenol desejado (5,08mmol) em piridina e tetraidrofurano foi adicionado sobre o cloreto do ácido isonicotínico. Esta mistura foi levemente refluxada de 12 a 24 horas. Após a mistura resfriar, foi vertida em 10g de gelo/água. O produto foi isolado por filtração a vácuo, lavado com água fria e recristalizado.

Isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 11a: O composto foi recristalizado com etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 60,0% (8,0g), p.f. 87,5 - 89,0°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2916, 2848, 1740, 1466, 1296, 756.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,88 (d, $J = 5,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,25 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 8,03 (d, $J = 5,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,36 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,65 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,07 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,19 ($-\text{CO}_2-$), 163,53 ($-\text{CN}_4-$), 151,89, 150,89, 136,59, 128,26, 125,89, 123,21, 122,00, 53,30 ($-\text{NCH}_2-$), 31,79, 29,36, 29,15, 28,89, 26,36, 22,63 (7C, $-\text{CH}_2-$, cadeia nonila), 14,75 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 67,17% de C, 6,94% de H e 17,85% de N; teórico 67,05% de C, 6,88% de H e 17,70% de N.

Isonicotinato de 2-metoxi-4-(2-alkil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 11b: O produto obtido foi um óleo, e foi utilizado bruto.

Isonicotinato de 4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 11c: O composto foi recristalizado com etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 62,0% (9,7g), p.f. 95,8-97,2 °C.

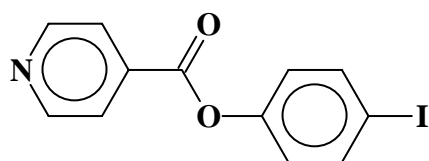
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2916, 2848, 1740, 1466, 1296, 756.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,88 (d, $J = 5,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,25 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 8,02 (d, $J = 5,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,37 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,66 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,07 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,19 ($-\text{CO}_2-$), 163,53 ($-\text{CN}_4-$), 151,89, 150,89, 136,59, 128,26, 125,89, 123,21, 122,00, 53,30 ($-\text{NCH}_2-$), 31,79, 29,36, 29,15, 28,89, 26,36, 22,63 (12C, $-\text{CH}_2-$, cadeia tetradecila), 14,08 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 69,98% de C, 8,07% de H e 15,14% de N; teórico 69,91% de C, 7,99% de H e 15,01% de N.

Isonicotinato de 4-iodofenila, 12



O ácido isonicotínico (0,3g – 2,51mmol) foi refluxado com 20mL de cloreto de tionila (recém destilado) por 4 horas. O excesso de cloreto de

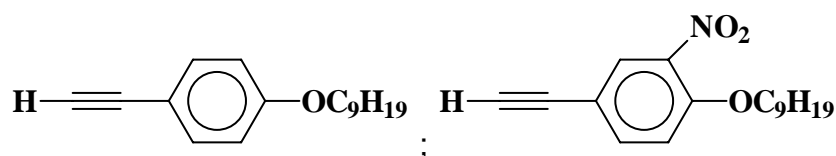
tionila foi removido no rotaevaporador. Uma solução de iodofenol (0,55 – 2,51mmol) em trietilamina e tetraidrofurano foi adicionada sobre o cloreto do ácido isonicotínico. Esta mistura foi agitada por 48 horas a temperatura ambiente. O sólido formado foi filtrado a vácuo e o filtrado vertido em 5g de gelo/água, um sólido precipitou e foi isolado por filtração. O composto foi recristalizado em etanol.

Rendimento de 86,0% (0,7g), p.f. 70,9 °C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 1738, 1478, 1406, 1280, 1226, 1194, 1160, 1094, 1054, 1008, 882, 802 e 754.

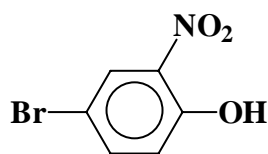
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,87 (d, $J = 5,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,00 (d, $J = 5,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,75 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,00 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$).

1-Etinil-4-noniloxibenzeno, 13a; 4-Etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno, 13b



A síntese dos compostos **13a,b** envolve dez etapas e estão traçadas no esquema 10 e descritas a seguir:

4-Bromo-2-nitrofenol, A



Em um balão preparou-se uma solução de 4-bromofenol (10,0g – 57,8mmol) em 150mL de ácido acético. Com o auxílio de um funil de adição, lentamente foi adicionado 16mL

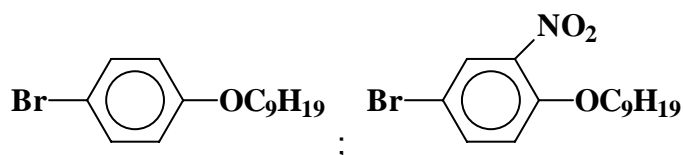
de ácido nítrico. A temperatura externa da reação foi mantida entre os 20-25°C com um banho de água (não deve ser usado gelo, os reagentes solidificam). Após 1 hora de agitação a temperatura ambiente, a solução foi vertida em água e gelo. O composto desejado precipita de modo bem eficiente quando a mistura é mantida na geladeira por

uma noite. O sólido amarelo formado foi filtrado a vácuo. O composto foi recristalizado em hexano, produzindo 7,6g (60%) com p.f. 80-84°C; p.f.⁸⁴ 90-94°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3276, 1614, 1572, 1524, 1472, 1412, 1314, 1232, 1162, 1140, 836, 662, 628 e 528.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 10,49 (s, 1H, -OH), 8,24 (d, $J = 2,4\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,67 (dd, $J = 2,4\text{Hz}$ e $8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,08 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$).

1-Bromo-4-noniloxibenzeno, B-I; 4-Bromo-2-nitro-1-noniloxibenzeno, B-II



Método geral: uma mistura do 4-bromo-2-nitrofenol (5,5g – 25mmol) ou 4-bromofenol (4,3g), hidróxido de sódio (10,0g – 25mmol) e 50mL de N,N-dimetilformamida foi agitada por 30min a 60°C. O brometo de nonila (4,7mL – 25mmol) foi vertido lentamente. A solução foi agitada por 24 horas a 100°C. O precipitado branco formado foi filtrado a vácuo e lavado com éter etílico. A mistura de solventes foi retirada no rotaevaporador. O óleo que restou no balão foi solubilizado em éter etílico e lavado com solução de hidróxido de sódio (5%) e água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro. Após filtração, evaporação do éter e destilação a pressão reduzida foi obtido o composto puro.

1-Bromo-4-noniloxibenzeno, B-I: 75% de rendimento, 5,6g.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2928, 2856, 1590, 1490, 1470, 1286, 1244, 1170, 1072, 822 e 640.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,36 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,77 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3,91 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,82 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 12H, grupo nonila), 0,90 (t, 3H, $-\text{CH}_3-$).

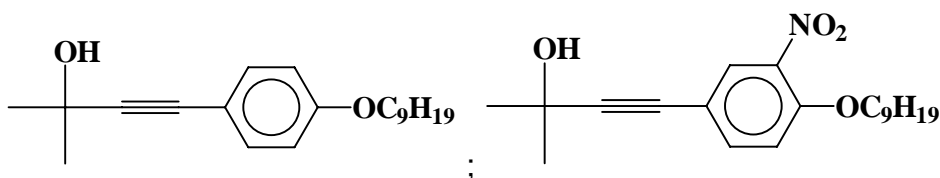
4-Bromo-2-nitro-1-noniloxibenzeno, B-II: 70% de rendimento, 6,0g.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 2856, 1604, 1530, 1466, 1350, 1280, 1160, 1102, 876 e 812.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,94 (d, $J = 2,4\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,59 (dd, $J = 2,4\text{Hz}$ e $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 6,95 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 4,07 (t, $J = 6,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,82 (m, $J = 6,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,29 (m, 12H, grupo nonila), 0,90 (t, $J = 5,8\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3-$).

4-(4-Noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, C-I;

4-(3-Nitro-4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, C-II



Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio adicionou-se o 4-bromo-2-nitro-1-noniloxibenzeno (4,4g – 20,3mmol) ou 1-bromo-4-noniloxibenzeno (3,5g – 20,3mmol) em 20mL de trietilamina e 10mL de tetraidrofurano. Foi adicionado a mistura catalítica, iodeto de cobre(I) (14mg), trifenilfosfina (87mg), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (45mg). Foi necessário aquecer até 80°C para que todos os reagentes solubilizem. Gota a gota, com um funil de adição, adicionou-se 2-metil-3-butin-2-ol (3,0mL – 30,5mmol). A mistura permaneceu por 10 horas sob agitação a $80-90^\circ\text{C}$. Após a reação esfriar, o sólido foi filtrado sobre celite e lavado com éter etílico. Os solventes foram retirado no rotaevaporado. O óleo foi solubilizado em clorofórmio e foram feitas cinco lavagens com ácido clorídrico (5%)

e três com água. A fase orgânica foi seca sob sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente removido para obter um óleo viscoso amarelo.

4-(4-Noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, C-I; o rendimento da reação foi de 91,0% (5,6g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3364, 2928, 2856, 1616, 1590, 1490, 1470, 1286, 1244, 1170, 1072, 822 e 640.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,26 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,74 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3,87 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,55 (s, 6H, 2 $-\text{CH}_3-$), 1,82 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,28 (m, 12H, grupo nonil), 0,90 (t, 3H, $-\text{CH}_3-$).

4-(3-Nitro-4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol, C-II: o rendimento da reação foi de 96,5% (6,8g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3364, 2926, 2856, 1616, 1534, 1500, 1466, 1356, 1286, 1246, 1164, 1002, 976, 940 e 818.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,84 (d, $J = 2,2\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,51 (dd, $J = 2,2\text{Hz}$ e $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 6,96 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 4,07 (t, $J = 5,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,82 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,59 (s, 6H, 2 $-\text{CH}_3-$), 1,29 (m, 12H, grupo nonila), 0,90 (t, $J = 2,6\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

1-Etinil-4-noniloxibenzeno, 13a; 4-Etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno, 13b

O 4-(4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol ou 4-(3-nitro-4-noniloxifenil)-2-metilbut-3-in-2-ol (17,3mmol) foi dissolvido em 100mL de tolueno anidro. Foi adicionado hidróxido de potássio (0,23g – 4,1mmol) e a solução foi aquecida lentamente (100-

110°C) por cerca de 3 horas. A acetona foi destilada e parte do tolueno. Após esfriar, a solução foi filtrada e o solvente retirado no rotaevaporador. O composto foi dissolvido em éter etílico (100mL) e lavado com água (4 vezes de 100mL), seco em sulfato de sódio anidro. A fase etérea foi filtrada e evaporada. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e o eluente usado foi acetato de etila/hexano (0,5:9,5).

1-Etínil-4-noniloxibenzeno, 13a: o produto foi obtido na forma de óleo viscoso com 58% de rendimento (2,45g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3302, 2928, 2858, 2105, 1616, 1510, 1258 e 846.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,31 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,73 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3,83 (t, $J = 6,4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,89 (s, 1H, $-\text{CH}$), 1,65 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,20 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,80 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

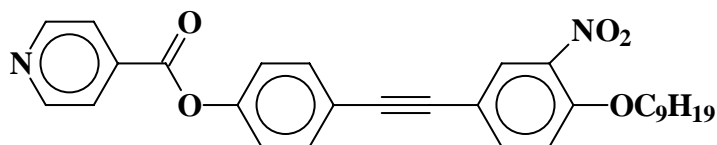
RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 159,48, 133,47, 114,40, 113,87, 83,73, 75,63, 68,01 ($-\text{OCH}_2-$), 31,80, 29,34, 29,23, 29,16, 26,00, 22,65 (7C, $-\text{CH}_2-$, cadeias alquila), 14,08 (C, $-\text{CH}_3$).

4-Etínil-2-nitro-1-noniloxibenzeno, 13b: o produto puro foi obtido na forma de líquido com 62% de rendimento (3,1g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3292, 2926, 2856, 2108, 1616, 1534, 1498, 1466, 1354, 1286, 1158, 1002, 820 e 666.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,85 (d, $J = 2,2\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 7,52 (dd, $J = 2,2\text{Hz}$ e $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 6,97 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3-$), 4,03 (t, $J = 5,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3,00 (s, 1H, $-\text{CH}$), 1,75 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,21 (m, 12H, grupo nonila), 0,80 (t, $J = 2,6\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

Isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila, 14b



Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio foi solubilizado isonicotinato de 4-iodofenila (0,5g – 1,54mmol) em 20mL de trietilamina e 20mL de tetraidrofurano. Foi adicionado iodeto de cobre(I) (2%mol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5%mol) e trifenilfosfina (10%mol), esta mistura foi aquecida a 90°C. Após completa solubilidade da mistura catalítica foi adicionado gota a gota, com um funil de adição, o 1-etinil-4-noniloxibenzeno ou 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzeno solubilizado em 10mL de trietilamina. A mistura reacional permaneceu agitando por 5 horas. O sólido formado foi filtrado sobre celite e lavado com clorofórmio. O solvente foi seco sobre sulfato de sódio anidro, filtrado e evaporado. O composto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e o eluente usado foi acetato de etila/hexano (0,5:9,5). Nesta reação, não deve ser usado solução de HCl 5% para retirar a trietilamina, porque foi observada a hidrólise do produto.

Rendimento de 52,5% (0,29g), p.f. 70,9 °C.

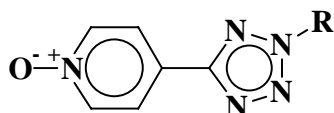
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2924, 2854, 1740, 1618, 1534, 1508, 1348, 1284, 1202, 1060, 820 e 620.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,87 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,00 (m, 3H, aromáticos), 7,61 (m, 3H, aromáticos), 7,24 (d, $J = 7,8\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,05 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2-$), 4,13 (t, $J = 6,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,85 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,28 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 163,43 ($-\text{CO}_2^-$), 152,32, 150,87, 150,45, 139,67, 136,80, 136,50, 132,91, 128,58, 123,15, 121,65, 120,96, 115,15, 114,43, 88,83, 87,32, 69,91 ($-\text{OCH}_2^-$), 31,83, 29,41, 29,20, 28,84, 25,77, 22,63 (7C, $-\text{CH}_2^-$, cadeia nonila), 14,07 (1C, $-\text{CH}_3$).

CHN: experimental 73,71% de C, 6,35% de H e 2,96% de N; teórico 73,73% de C, 6,36% de H e 2,97% de N.

1-Óxido-4-(2-alkuil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 15a,b



Em uma solução de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (0,5g – 1,8mmol) ou 4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)piridina (0,6g – 2,0mmol) em 5mL de ácido acético

glacial foi adicionado 2mL de peróxido de hidrogênio (30%, solução em água). A mistura permaneceu agitando por 4 horas a 80°C, então foi feita uma nova adição de 2mL de peróxido de hidrogênio. A mistura permaneceu agitando por mais 4 horas na mesma temperatura, quando foi feita a última adição de 2mL de peróxido de hidrogênio. A reação permaneceu uma noite agitando a 80°C. Após a reação esfriar foi adicionado cuidadosamente carbonato de potássio até parar de reagir. Foram feitas quatro extrações com clorofórmio e cinco lavagens com água. O extrato orgânico foi seco sobre sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente retirado no rotaevaporador. O sólido obtido foi aquecido com hexano, a parte que solubilizou formou cristais brancos.

1-Óxido-4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 15a: p.f. 108-110°C, rendimento 90,4% (0,42g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 2854, 1466, 1438, 1254, 1176, 864, 760 e 692.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,30 (d, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,04 (d, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,67 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,06 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,26 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,38 ($-\text{CN}_4-$), 140,41, 125,61, 124,27, 54,23 ($-\text{NCH}_2-$), 32,41, 29,93, 29,77, 29,48, 26,95, 23,26 (7C, $-\text{CH}_2-$, cadeia nonila), 14,72 (1C, $-\text{CH}_3$).

1-Óxido-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)piridina, 15b: p.f. $84-86^\circ\text{C}$, rendimento de 90,0% (0,47g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2928, 2855, 1468, 1442, 1254, 1176, 865, 764 e 694.

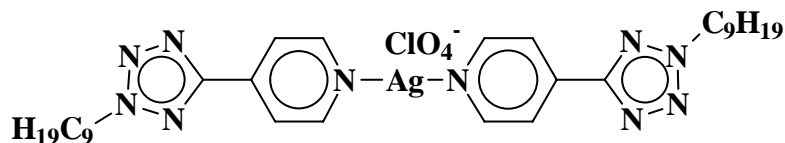
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,30 (d, $J = 6,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,04 (d, $J = 6,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,66 (t, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,06 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,25 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,39 ($-\text{CN}_4-$), 140,43, 125,66, 124,28, 54,24 ($-\text{NCH}_2-$), 32,42, 29,95, 29,78, 29,08, 29,03, 28,88, 28,62, 26,07, 22,37 (12C, $-\text{CH}_2-$, cadeia tetradecila), 13,86 (1C, $-\text{CH}_3$).

Preparação dos complexos de prata(I)

Uma mistura de 1,0mmol do ligante (**3a,b**, **5a,b**, **11a,b,c** ou **14b**), 0,5mmol de perclorato de prata monohidratado em metanol ou diclorometano (20mL) foi agitada durante 30min. O precipitado obtido foi filtrado e recristalizado.

Perclorato de bis[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I), 16a



O composto foi recristalizado em 1-butanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 90,0% (0,34g), p.f. 126,0°C.

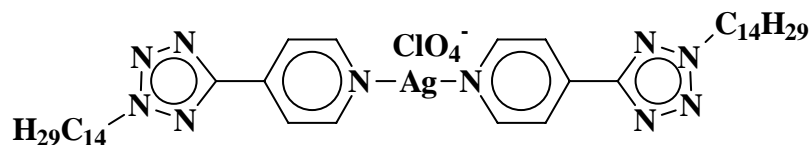
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 2856, 1612, 1460, 1144, 1114, 1088, 838, 754.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,85 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,00 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,66 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 4H, 2- NCH_2CH_2-), 2,07 (m, 4H, 2- NCH_2CH_2-), 1,30 (m, 24H, 12- CH_2-), 0,86 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 161,41 (2C, 2- CN_4-), 152,84, 137,21, 121,99, 53,74 (2C, 2- NCH_2-), 31,78, 29,28, 29,21, 29,15, 28,89, 26,35, 22,61 (14C, 14- CH_2- , cadeia nonila), 14,07 (2C, 2- CH_3).

CHN: experimental 48,47% de C, 6,25% de H e 17,14% de N; teórico 47,78% de C, 6,15% de H e 18,57% de N.

Perclorato de bis[4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)piridina]prata(I), 16b



O composto foi recristalizado em isopropanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 70,0% (0,38g), p.f. 128,5°C.

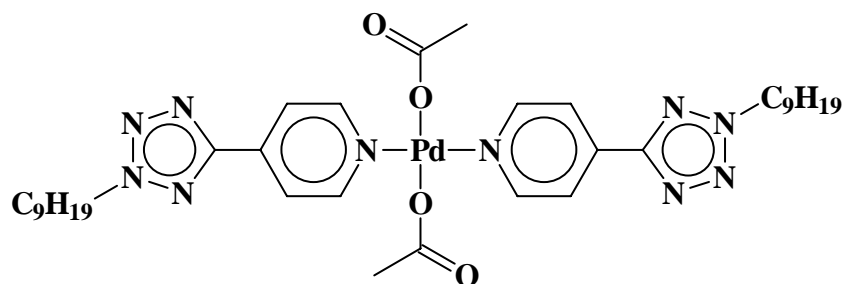
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2954, 2918, 2848, 1624, 1434, 1108, 1082, 1028, 844, 756, 718, 620.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,88 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,07 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,68 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 2,09 (m, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 1,32 (m, 44H, 22- CH_2 -), 0,88 (t, $J = 6,2\text{Hz}$, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 161,40 (2C, 2- CN_4 -), 152,84, 137,20, 121,99, 53,73 (2C, 2- NCH_2 -), 31,78, 29,28, 29,25, 29,21, 29,15, 28,89, 26,35, 22,61 (24C, 24- CH_2 -, cadeia tetradecila), 14,07 (2C, 2- CH_3).

CHN: experimental 53,81% de C, 7,41% de H e 15,60% de N; teórico 53,72% de C, 7,44% de H e 15,66% de N.

Bis{acetato [4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina]}paládio(II), 16c



Uma mistura de 1,0mmol do 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)piridina (**3a**), 0,5mmol de cloreto de paládio(II) e 20mL de ácido acético glacial foi refluxada, sob atmosfera de nitrogênio, durante 3 dias. A mistura retornou a temperatura ambiente e o precipitado formado foi filtrado. O composto foi lavado com acetonitrila sendo obtido um sólido levemente amarelado com rendimento de 68,0% (0,23g), p.f. 152,9°C.

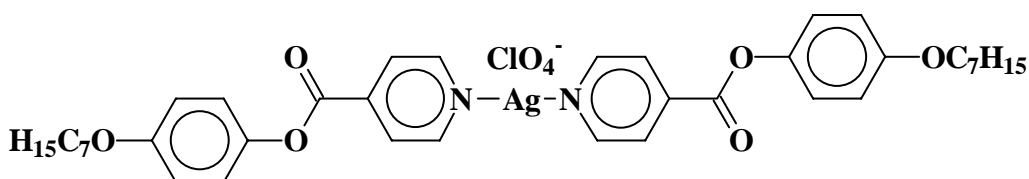
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2920, 2852, 1626, 1462, 1434, 1360, 1304, 854, 694.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,85 (d, $J = 6,6\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,09 (d, $J = 6,6\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 4,69 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 2,06 (m, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 1,88 (s, 6H, 2 CH_3CO), 1,29 (m, 24H, 12- CH_2 -), 0,88 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 178,07 (2C, 2- CO_2^-), 161,48 (2C, 2- CN_4^-), 152,24, 137,37, 121,83, 53,73 (2C, 2- NCH_2^-), 31,75, 29,29, 29,25, 29,10, 28,81, 26,27, 23,17, 22,60 (14C, 14- CH_2^- , cadeia nonila), 14,05 (2C, 2- CH_3).

CHN: experimental 48,47% de C, 6,25% de H e 17,14% de N; teórico 47,78% de C, 6,15% de H e 18,57% de N).

Perclorato de bis(isonicotinato de 4-heptiloxifenila)prata(I), 17a



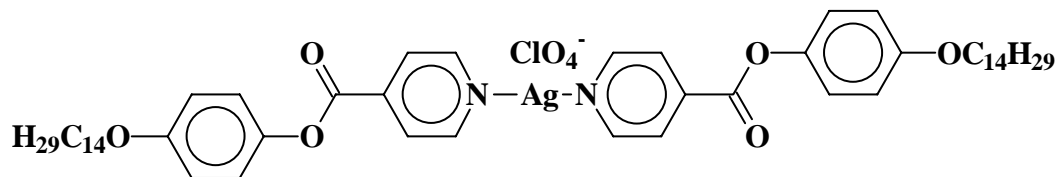
O composto foi recristalizado em etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 70,0% (0,88g), C 177,8 Sa 257,8 decompõe.

IV (KBr , cm^{-1}) ν_{max} : 2928, 2858, 1738, 1510, 1472, 1422, 1288, 1250, 1194, 1096, 876, 850, 818 e 756.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 9,00 (d, $J = 6,3\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,14 (d, $J = 6,3\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,09 (d, $J = 9,0\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4^-), 6,90 (d, $J = 9,0\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4^-), 3,96 (t, $J = 7,5\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$), 1,77 (m, 4H, 2- $\text{OCH}_2\text{CH}_2^-$), 1,32 (m, 16H, 8- CH_2^-), 0,90 (t, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,58 (2C, 2- CO_2^-), 157,33, 153,04, 143,44, 139,19, 124,60, 122,01, 115,08, 68,43 (2C, 2- OCH_2^-), 31,79, 29,29, 29,09, 26,02, 22,61 (10C, 10- CH_2^- , cadeia heptila), 14,08 (2C, 2- CH_3).

Perclorato de bis(isonicotinato de 4-tetradeciloxifenila)prata(I), 17b



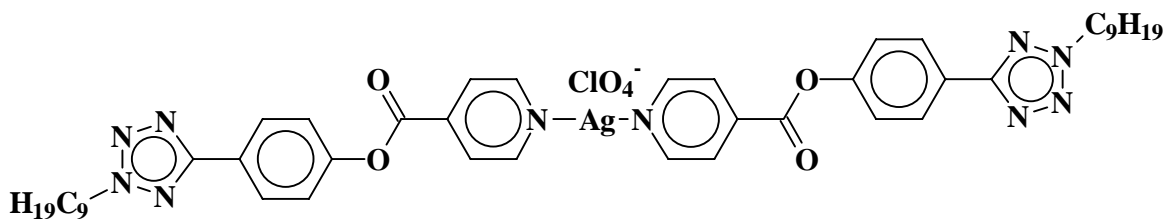
O composto foi recristalizado em etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 60,0% (1,0g), C 154,7 Sa 258,4 decompõe.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2918, 2850, 1738, 1510, 1472, 1420, 1288, 1248, 1194, 1106, 1044, 878, 852, 820 e 758.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 9,00 (d, $J = 6,2\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,18 (d, $J = 6,2\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,11 (d, $J = 9,0\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4 -), 6,92 (d, $J = 9,0\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4 -), 3,96 (t, $J = 7,5\text{Hz}$, 4H, 2- OCH_2CH_2 -), 1,79 (m, 4H, 2- OCH_2CH_2 -), 1,27 (m, 44H, 22- CH_2 -), 0,88 (t, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,62 (2C, 2- CO_2 -), 157,43, 152,97, 143,49, 139,42, 124,86, 121,99, 115,19, 68,50 (2C, 2- OCH_2 -), 31,94, 29,69, 29,42, 26,08, 22,71 (24C, 14- CH_2 -, cadeia tetradecila), 14,08 (2C, 2- CH_3).

Perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I), 18a



O composto foi recristalizado em 1-butanol/etanol sendo obtido um sólido branco com rendimento de 60,7% (0,3g), C 174,0 Sa 203,8 I.

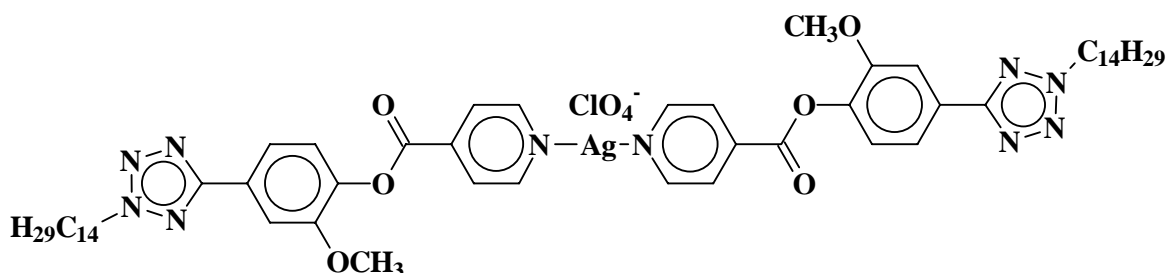
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2918, 2850, 1740, 1464, 1286, 1198, 1116, 1092, 1048, 756.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 9,00 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,22 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4 -), 8,11 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,37 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4 -), 4,67 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 2,06 (m, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 1,30 (m, 24H, 12- CH_2 -), 0,88 (t, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,05 (2C, 2- CN_4), 162,36 (2C, 2- CO_2 -), 152,77, 151,74, 138,43, 128,38, 125,68, 124,49, 122,04, 53,57 (2C, 2- NCH_2 -), 31,80, 29,31, 29,17, 28,91, 26,38, 22,65 (14C, 14- CH_2 -, cadeia nonila), 14,10 (2C, 2- CH_3).

CHN: experimental 53,95% de C, 4,12% de H e 15,21% de N; teórico 53,70% de C, 4,51% de H e 14,23% de N.

Perclorato de bis[fisonicotinato de 2-metoxi-4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I), 18b



O composto foi recristalizado em etanol e foi obtido um sólido branco com rendimento de 60,7% (0,3 g), p.f. 181,7-184,0°C.

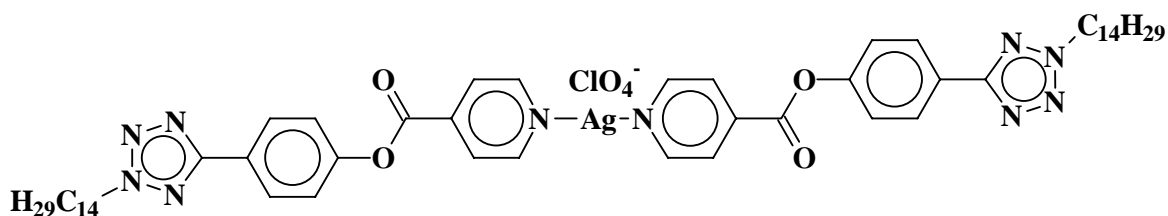
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2918, 2855, 1742, 1606, 1476, 1276, 1204, 1180, 1122, 1084, 1030, 755.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,94 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,13 (d, $J = 6,0\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,73 (s, 2H, 2- C_6H_4 -), 7,70 (d, $J = 8,0\text{Hz}$, 2H, 2- C_6H_4 -), 7,14 (d, $J = 8,0\text{Hz}$, 2H, 2- C_6H_4 -), 4,60 (t, $J = 6,7\text{Hz}$, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 3,84 (s, 6H, 2 CH_3O -), 2,00 (m, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 1,24 (m, 44H, 22- CH_2 -), 0,80 (t, $J = 6,3\text{Hz}$, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,20 (2C, 2-CN $_4^-$), 161,69 (2C, 2-CO $_2^-$), 151,61, 151,22, 140,68, 139,05, 126,90, 124,96, 123,09, 119,43, 110,91, 56,14 (2C, 2-OCH $_3$), 53,42 (2C, 2-NCH $_2^-$), 31,88, 29,61, 29,48, 29,33, 28,88, 26,34, 22,65 (24C, 24-CH $_2^-$, 2 cadeia tetradecila), 14,09 (2C, 2-CH $_3$).

CHN: experimental 53,05% de C, 4,58% de H e 14,39% de N; teórico 52,91% de C, 4,63% de H e 13,42% de N.

Perclorato de bis[isonicotinato de 4-(2-tetradecil-2H-tetrazol-5-il)fenila]prata(I), 18c



O composto foi recristalizado em etanol e foi obtido sólido branco com rendimento de 60,0% (0,20g), C 178,4 Sa 202,0 I.

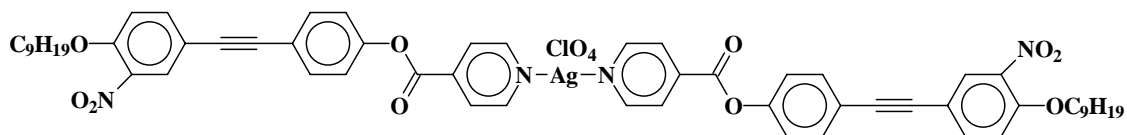
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2920, 2851, 1740, 1464, 1289, 1201, 1114, 1090, 1050, 757.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 9,02 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2-C $_5\text{H}_4\text{N}$), 8,25 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, 2-C $_6\text{H}_4^-$), 8,10 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2-C $_5\text{H}_4\text{N}$), 7,39 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, 2-C $_6\text{H}_4^-$), 4,66 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 4H, 2-NCH $_2\text{CH}_2^-$), 2,07 (m, 4H, 2-NCH $_2\text{CH}_2^-$), 1,32 (m, 44H, 22-CH $_2^-$), 0,89 (t, 6H, 2-CH $_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,04 (2C, 2-CN $_4^-$), 162,36 (2C, 2-CO $_2^-$), 152,76, 151,75, 138,45, 128,39, 125,67, 124,50, 122,05, 53,56 (2C, 2-NCH $_2^-$), 31,81, 29,32, 29,17, 28,91, 26,38, 22,66 (24C, 24-CH $_2^-$, cadeia tetradecila), 14,11 (2C, 2-CH $_3$).

CHN: experimental 56,85% de C, 6,42% de H e 13,12% de N; teórico 57,16% de C, 6,57% de H e 12,34% de N.

Perclorato de bis[isonicotinato de 4-(3-nitro-4-noniloxifeniletinil)fenila]prata(I), 19



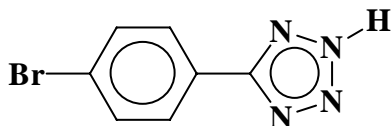
O composto foi recristalizado em metanol e foi obtido um sólido amarelo claro com rendimento de 67,8% (1,15g), C 140,7 Sc 220,0 decompõe.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2924, 2854, 1740, 1618, 1534, 1508, 1348, 1284, 1202, 1166, 1094, 1060, 820 e 620.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 9,00 (d, $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8,10 (d $J = 6,1\text{Hz}$, 4H, 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7,94 (d, $J = 2,0\text{Hz}$, 2H, 2- $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2^-$), 7,54 (m, 6H, aromáticos), 7,18 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4^-), 7,00 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, 2- $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2^-$), 4,11 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,85 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,29 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 162,19 (2C, 2- CO_2^-), 152,82, 152,35, 150,06, 139,50, 138,15, 136,88, 132,92, 128,47, 124,67, 121,55, 115,03, 114,42, 88,75, 87,51, 69,94 (2C, 2- OCH_2-), 31,88, 29,68, 29,48, 29,28, 28,91, 25,81, 22,68 (14C, 14- CH_2- , 2 cadeia nonila), 14,11 (2C, 2- CH_3).

5-(4-Bromofenil)-2H-tetrazol, 20



Uma suspensão de 4-bromobenzonitrila (3,40g – 18,68mmol), azoteto de sódio (4,86g – 74,72mmol) e cloreto de amônio (4,0g – 74,72mmol) em 50mL

de dimetilformamida foram agitados durante uma noite a 160°C . Após resfriar, parte do solvente foi removido no rotaevaporador e a mistura reacional foi vertida em 50mL de gelo/água e acidificado com ácido clorídrico. O precipitado branco formado foi isolado

por filtração a vácuo e lavado com água fria. O composto foi recristalizado em etanol, obtendo-se um sólido branco com rendimento de 96% (4,03g), p.f. 258,2-261,1°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3016-2482 (largo), 1614, 1452, 1316, 1070, 836, 754 e 510.

O composto *p*-bromobenzonitrila foi preparado por dois métodos diferentes, que são: Técnica 1: Sal de diazônio⁷¹; dissolva 4-bromoanilina (25,0g – 0,14mol) em 40mL de ácido clorídrico concentrado e 40mL de água, com agitação vigorosa. Resfrie a mistura a 0°C em um banho de gelo e sal, podendo ser adicionado pedaços de gelo na solução. Adicione gota a gota na mistura reacional, uma solução de nitrito de sódio (10,6g – 0,15mol) em 25mL de água, mantendo sempre uma agitação vigorosa e a temperatura entre 0-5°C. Durante a adição da solução de nitrito de sódio tome cuidado com os vapores nitrosos que são liberados. Após a mistura reagir por 6 horas a baixa temperatura, foi adicionado carbonato de sódio até pH neutro, mantendo a temperatura baixa (0-5°C).

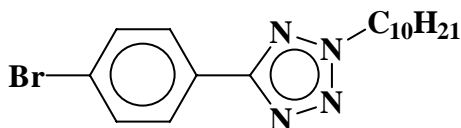
Aqueça uma solução de cianeto de cobre(I) (12,5g – 0,14mol) em água a 60-70°C. Adicione o sal de diazônio (frio), em pequenas porções, sobre a solução de cobre(I), após cada adição verifique a temperatura e mantenha sempre entre 60-70°C. A mistura reacional permanece por 30min em refluxo leve, para completar a reação. O produto puro foi obtido depois de várias recristalizações com etanol, usando carvão ativado como descolorante. O composto desejado foi obtido com rendimento de 30%, com p.f. 108-110°C, p.f.⁸⁵ 112,0-114,0°C.

Técnica 2: Oxima⁷²; dissolver 4-bromobenzaldeído (2,0g – 11,0mmol) em 20mL de etanol. Adicionar cloridrato de hidroxilamina (0,76g – 11,0mmol) e 1mL de piridina. Refluxar por 8 horas. O solvente foi removido no rotaevaporador, obtendo-se um sólido.

Verter 30mL de anidrido acético sobre a oxima. A mistura refluxou por 24 horas. Após voltar a temperatura ambiente a mistura foi vertida em gelo e água. O sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com água. Foi obtido 1,80g (90,0%) de 4-bromobenzonitrila, p.f. 109,6-111,0°C, p.f.⁸⁵: 112,0-114,0°C.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{\max} : 2222, 2922, 1580, 1476, 1398, 1066, 1012, 824 e 540.

5-(4-Bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol, 21



Uma solução de 5-(4-bromofenil)-2H-tetrazol, (4,2g – 18,7mmol), brometo de decila (3,9ml – 18,7mmol) e carbonato de potássio (2,6g –

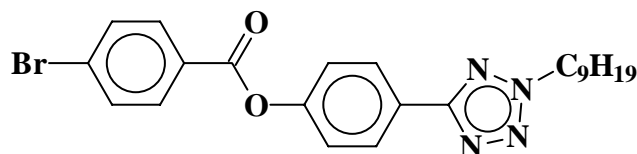
18,7mmol) em cicloexanona/butanona (1:1) foi refluxada suavemente durante 60 horas. Após resfriar, o sólido foi filtrado. O solvente foi removido no rotaevaporador e o resíduo recristalizado em metanol. O composto deve ser aquecido com cuidado para não fundir e recristaliza a temperatura ambiente inferior a 20°C ou na geladeira. O composto foi obtido com rendimento de 72% (4,9g), p.f.42,8-43,6°C.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{\max} : 2918, 2850, 1602, 1468, 1452, 1416, 1072, 1046, 1002, 836 e 754.

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) δ : 8,02 (d, J = 8,5Hz, 2H, -C₆H₄-), 7,62 (d, J = 8,5Hz, 2H, -C₆H₄-), 4,64 (t, J = 7,1Hz, 2H, -NCH₂CH₂-), 2,05 (quint., 2H, -NCH₂CH₂-), 1,26 (m, 14H, -CH₂-), 0,87 (t, J = 6,1Hz, 3H, -CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, ppm) δ : 164,15 (-CN₄-), 132,08, 128,28, 126,49, 124,51, 53,26 (-NCH₂-), 31,81, 29,30, 28,84, 26,31, 22,61 (8C, -CH₂-, cadeia decila), 14,05 (1C, -CH₃).

4-Bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 22



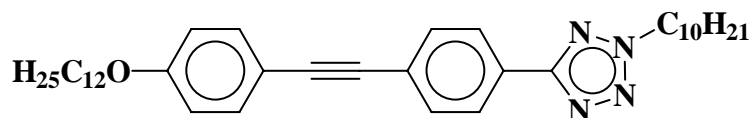
O ácido 4-bromobenzoico (1,9g – 9,2mmol) foi refluxado com 20mL de cloreto de tionila (recém destilado), por 4 horas. O ácido levou cerca de 30min para solubilizar. Após a reação esfriar, o excesso de cloreto de tionila foi evaporado no rotaevaporador. O 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol (2,7g – 9,2mmol) foi solubilizado em 5mL de piridina seca e 10mL de tetraidrofurano seco. Esta solução foi adicionada sobre o cloreto do ácido, resfriado num banho de gelo. Após voltar a temperatura ambiente a mistura foi solúvel e a reação permaneceu 12 horas agitando a temperatura ambiente. Finalmente foi aquecida por 40min a 60°C. Quando a mistura retornou a temperatura ambiente, foi vertida em gelo/água e acidificada com ácido clorídrico concentrado. Foram feitas três extrações com clorofórmio e lavada cinco vezes com solução de bicarbonato de sódio (5%) e água. O composto foi obtido com rendimento de 70%, p.f. 116,3-116,9°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2950, 2918, 2848, 1740, 1588, 1464, 1276, 1076 e 878.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,23 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 8,07 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,67 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,36 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,65 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,06 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,25 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,29 ($-\text{CN}_4-$), 152,20, 132,05, 131,70, 129,08, 128,17, 125,52, 122,20, 53,28 ($-\text{NCH}_2-$), 31,80, 29,38, 29,31, 29,15, 28,90, 26,36, 22,64 (8C, $-\text{CH}_2-$, cadeia nonila), 14,10 (1C, $-\text{CH}_3$).

2-Decil-5-[4-(4-dodeciloxifeniletinil)fenil]-2H-tetrazol, 23



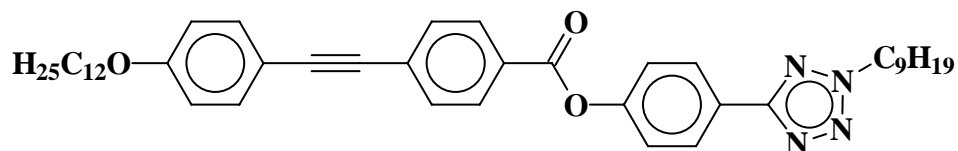
Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio solubilizou-se 1-dodeciloxi-4-iodobenzeno (0,44g – 1,13mmol) em 30mL de trietilamina e 10mL de tetraidrofurano. Foi adicionado iodeto de cobre(I) (220mg), trifenilfosfina (32mg) e $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (40mg), esta mistura foi agitada por 10min a 35°C. Após completa solubilização foi adicionado gota a gota, com um funil de adição, o 2-decil-5-(4-etinilfenil)-2H-tetrazol solubilizado em 5mL de trietilamina e 10mL de tetraidrofurano, por um período de 1 hora. A mistura reacional permaneceu agitando por uma noite, a temperatura ambiente. O sólido formado foi filtrado sobre celite e lavado com clorofórmio. A mistura de solventes foi evaporada e o sólido obtido foi solubilizado em clorofórmio. A fase orgânica foi lavada com uma solução de ácido clorídrico (5%) e água. O solvente foi seco sobre sulfato de sódio anidro, filtrado e evaporado. O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando como eluente a mistura acetato de etila e hexano (0,7:9,3) para fornecer 0,3g do produto puro, rendimento de 54% e p.f. 104,1-106,1°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2954, 2918, 2850, 1602, 1510, 1466, 1252, 846 e 534.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,11 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,62 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,46 (d, $J = 7,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,88 (d, $J = 7,0\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,65 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 3,98 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,07 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,76 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,27 (m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,56 ($-\text{CN}_4^-$), 159,44, 133,12, 131,86, 126,66, 125,58, 114,57, 91,37, 87,66, 68,09 ($-\text{OCH}_2^-$), 53,27 ($-\text{NCH}_2^-$), 31,92, 31,86, 29,61, 29,37, 29,26, 28,89, 26,35, 26,02, 22,68 (18C, 18- CH_2^- , cadeias alquila), 14,12 (2C, $-\text{CH}_3$).

4-(4-Dodeciloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 24a



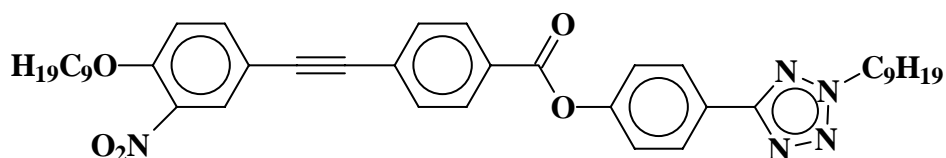
Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio foi solubilizado o 1-dodeciloxi-4-iodobenzeno (0,44g – 1,13mmol) em 30mL de trietilamina e 10mL de tetraidrofurano. Foi adicionado iodeto de cobre(I) (220mg), trifenilfosfina (32mg) e $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (400mg), esta mistura foi aquecida a 80°C e agitada até solubilizar. Gota a gota, com um funil de adição, foi adicionado a solução 4-etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (0,47g – 1,13mmol) em 5mL de trietilamina e 10mL de tetraidrofurano, por um período de 1 hora. A mistura reacional permaneceu agitando por uma noite, a 80°C . O sólido formado foi filtrado sobre celite e lavado com clorofórmio. A mistura de solventes foi evaporada. O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando como eluente a mistura acetato de etila e hexano (0,2:9,8) para fornecer 0,41g do produto puro, rendimento de 53,6%. O composto exibe propriedade líquido cristalina, C 82,0 Sc 148,0 N 196,2 I, no resfriamento cristaliza a $75,0^\circ\text{C}$.

IV (KBr , cm^{-1}) ν_{max} : 2982, 2934, 2918, 2856, 2108, 1740, 1616, 1534, 1458, 1354, 1276, 1172, 1108, e 878.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,22 (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4^-$), 7,64 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4^-$), 7,40 (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4^-$), 6,98 (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4^-$), 4,66 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2^-$),

4,13 (t, $J = 5,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,05 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,76 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,26 (m, 30H, 15-CH_2-), 0,89 (t, 6H, 2-CH_3).

4-(3-Nitro-4-noniloxifeniletinil)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 24b



Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio solubilizou-se 4-bromobenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila (0,7g – 1,5mmol) em 40mL de trietilamina. Foi adicionado iodeto de cobre(I) (ponta de espátula), trifenilfosfina (150mg) e $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (ponta de espátula), esta mistura foi aquecida a 90°C . Após completa solubilidade da mistura catalítica, foi adicionado, gota a gota, com um funil de adição, o 4-etinil-2-nitro-1-noniloxibenzene solubilizado em 10mL de trietilamina. A mistura reacional permaneceu agitando por 5 horas. O sólido formado foi filtrado sobre celite e lavado com clorofórmio. A fase orgânica foi evaporada. O sólido obtido foi solubilizado em clorofórmio e lavado cinco vezes com uma solução de ácido clorídrico (5%) e água. O solvente foi seco sobre sulfato de sódio anidro, filtrado e evaporado. O composto obtido foi recristalizado em acetonitrila, rendimento de 70%. O composto exibe propriedade líquido cristalina, C 63,2 Sc 160,2 N 164,8 I, no resfriamento cristaliza a 54°C .

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2918, 2856, 2108, 1740, 1616, 1534, 1498, 1464, 1354, 1276, 1158, 1076 e 878.

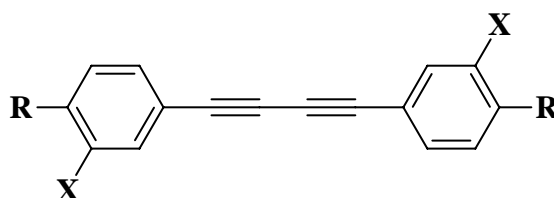
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,23 (m), 8,04 (d), 7,68 (m), 7,39 (d), 7,10 (d), 4,66 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 4,13 (t, $J = 5,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,07 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,86 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,28 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0,89 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,54, 151,52, 151,12, 139,86, 136,66, 131,70, 130,23, 128,85, 128,16, 125,68, 122,23, 122,16, 114,19, 114,12, 90,87, 89,66, 69,95 ($-\text{OCH}_2-$), 53,32 ($-\text{NCH}_2-$), 31,92, 29,61, 29,35, 29,29, 29,21, 28,89, 26,43, 25,95, 22,68 ($-\text{CH}_2-$, cadeias alquila), 14,16 (2C, $-\text{CH}_3$).

1,4-Di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, 25a;

1,4-Di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, 25b;

1,4-Di[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil]buta-1,3-diino, 25c



1,4-Di(4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, 25a: o composto apresenta mesofase nemática enantiotrópica, C 109,4 N 136,8 I.

IV (KBr , cm^{-1}) ν_{max} : 2924, 2852, 2132, 1598, 1564, 1504, 1468, 1292, 1248, 1172, 1020 e 832.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,44 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 4H, $2\text{-C}_6\text{H}_4-$), 6,83 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 4H, $2\text{-C}_6\text{H}_4-$), 3,95 (t, $J = 6,4\text{Hz}$, 4H, $2\text{-OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,78 (m, 4H, $2\text{-OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,30 (m, 24H, 12-CH_2-), 0,89 (m, 6H, 2-CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 159,81, 133,97, 114,60, 113,62, 81,28, 72,84, 68,10 (2C, 2-OCH_2-), 31,77, 29,28, 29,18, 29,11, 25,96, 22,62, 14,06 (2C, 2-CH_3).

1,4-Di(3-nitro-4-noniloxifenil)buta-1,3-diino, 25b: o composto é líquido.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 2856, 2132, 1616, 1590, 1564, 1498, 1466, 1354, 1158, 1002 e 820.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,00 (d, $J = 2,2\text{Hz}$, 2H, 2- C_6H_3 -), 7,61 (dd, $J = 2,2\text{Hz}$ e $J = 8,9\text{Hz}$, 2H, 2- C_6H_3 -), 7,06 (d, $J = 8,9\text{Hz}$, 2H, 2- C_6H_3 -), 3,93 (t, $J = 5,7\text{Hz}$, 4H, 2- OCH_2CH_2 -), 1,76 (m, 4H, 2- OCH_2CH_2 -), 1,28 (m, 24H, 12- CH_2 -), 0,88 (m, 6H, 2- CH_3).

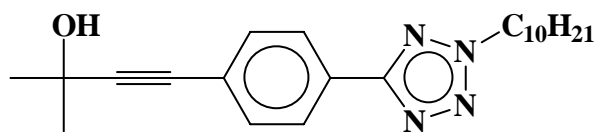
RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 159,81, 133,97, 114,60, 113,62, 81,28, 72,84, 68,10 (2C, 2- OCH_2 -), 31,77, 29,28, 29,18, 29,11, 25,96, 22,62, 14,06 (2C, 2- CH_3).

1,4-Di[4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenil]buta-1,3-diino, 25c: o composto apresenta mesofase nemática enantiotrópica, C 83,0 N 124,9 I.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2956, 2918, 2850, 1464, 848 e 760.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,15 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4 -), 7,66 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 4H, 2- C_6H_4 -), 4,66 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 2,07 (m, 4H, 2- NCH_2CH_2 -), 1,27 (m, 24H, 12- CH_2 -), 0,89 (m, 6H, 2- CH_3).

4-[4-(2-Decil-2H-tetrazol-5-il)fenil]-2-metilbut-3-in-2-ol, 26



Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio adicionou-se o 5-(4-bromofenil)-2-decil-2H-tetrazol

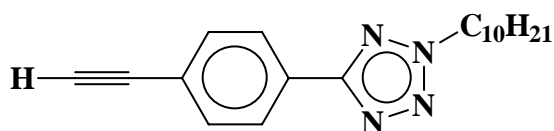
(1,5g – 4,11mmol) em 15mL de trietilamina e 15mL de tetraidrofurano. Foi adicionado a mistura catalítica, iodeto de cobre(I) (40mg), trifenilfosfina (113mg), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (140mg), foi necessário aquecer até 80°C para que todos os reagentes solubilizassem. Gota a gota, com um funil de adição, adicionou-se 2-metil-3-butin-2-ol (0,8ml –

8,22mmol). A reação permaneceu por 4h30min sob agitação a 80°C. Após esfriar, o sólido foi filtrado sobre celite e lavado com éter etílico. A mistura de solventes foi evaporada, e o óleo obtido foi solubilizado em clorofórmio. Na fase orgânica foram feitas cinco lavagens com ácido clorídrico (5%) e três com água. A fase orgânica foi seca sob sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente removido para obter um óleo viscoso amarelo. O rendimento da reação foi de 97,0% (1,5g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3296, 2980, 2952, 2920, 2850, 1462, 1422, 1362, 1272, 1162, 1046, 814, 758, 722 e 540.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,09 (d, $J = 8,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,53 (d, $J = 8,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,64 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,05 (quint., 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,64 (s, 6H, 2 CH_3), 126 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,2\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

2-Decil-5-(4-etinilfenil)-2H-tetrazol, 27



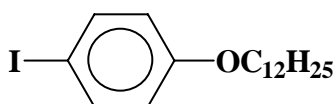
O 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)fenil]-2-metilbut-3-in-2-ol, (1,4g – 3,73mmol) foi dissolvido em 100mL de tolueno

anidro. Foi adicionado uma pastilha de hidróxido de potássio e a solução foi aquecida lentamente (100°C) por 3 horas. A acetona foi destilada e parte do tolueno. Após esfriar a solução foi filtrada e o solvente retirado no rotaevaporador. O composto foi dissolvido em éter etílico (100mL) e lavado com água (quatro vezes de 100mL), seco em sulfato de sódio anidro. A fase etérea foi filtrada e evaporada. O produto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e o eluente usado foi acetato de etila/hexano (1:9). O produto puro obtido foi 0,56g (48%) com p.f. 46,8-49,6°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3288, 2956, 2918, 2850, 1464, 848 e 760.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,11 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,60 (d, $J = 8,3\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,64 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 3,18 (s, 1H, CH), 2,05 (quint., 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,25 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0,87 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

1-Dodeciloxi-4-iodobenzeno, 28



p-Iodofenol⁷³: Em um balão com agitação adicionou-se fenol (40,0g – 0,42moles) e cloreto de mercúrio (114,1g –

0,42mol), em diclorometano seco. Após formar uma suspensão branca, adicionou-se o iodo (106,5g – 0,42mol) em porções, gradualmente a cor muda passando de uva para roxo. Após 40 horas de reação o sólido formado foi filtrado e o solvente evaporado. O sólido obtido foi solubilizado em clorofórmio e lavado com solução de iodeto de potássio saturado e solução de tiosulfato de sódio saturado. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada, evaporado o solvente. O sólido obtido foi recristalizado em hexano fornecendo 48,5g (93,0%) do produto puro, p.f. 89-92°C (p.f.⁸⁶ 93-95°C).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3462, 1601, 1400, 1210, 1200 e 810.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,50 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,61 (d, $J = 8,6\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 1,25 (s, OH).

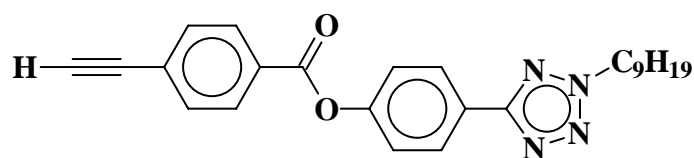
O *p*-iodofenol (5,9g – 26,56mmol) foi adicionado a uma suspensão de hidróxido de sódio (1,1g – 27,0mmol) em 50mL de benzeno e *N,N*-dimetilformamida (1:1). Aqueceu-se por 15min a 60°C e em seguida adicionou-se o brometo de dodecila (6,4mL – 26,56mmol). A solução permaneceu em refluxo por 6 horas. O sólido foi filtrado a quente, e o líquido obtido foi concentrado no rotaevaporador. O material resultante foi solubilizado com 100mL éter etílico e lavado com uma solução de bicarbonato de sódio

(10%) e água. A fase etérea foi seca sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada no rotaevaporador. O sólido obtido foi recristalizado em etanol para produzir o composto desejado, com rendimento de 86%, p.f. 35,9 - 37,3°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 2854, 1598, 1496, 1468, 1244, 830.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,52 (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,66 (d, $J = 6,9\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 3,90 (t, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,76 (quint., 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,26 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, $J = 6,6\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-Etinilbenzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 29



O ácido 4-etinilbenzóico (1,5g – 10,0mmol) foi refluxado com 10mL de cloreto de tionila (recém destilado) e 10mL de tetraidrofurano por 4 horas. O cloreto de tionila em excesso e o tetraidrofurano foram removidos no rotaevaporador. Uma solução do 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol (2,9g – 10,0mmol) em 5mL trietilamina e 20mL tetraidrofurano foi adicionado sobre o cloreto do ácido *p*-etinilbenzóico resfriado em banho de gelo. Esta mistura foi agitada por 12 horas. O sólido formado foi filtrado e o solvente removido no rotaevaporador. O produto foi isolado por coluna cromatográfica usando como eluente a mistura acetato de etila e hexano (0,2:9,8) para fornecer 2,9g do produto puro, rendimento de 70% e p.f. 108,5 – 109,7°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3270, 2982, 2934, 2874, 1742, 1606, 1458, 1402, 1368, 1274, 1172, 1108, 1020, 964 e 860.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,24 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 8,19 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,64 (d, $J = 8,4\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,37 (d, $J = 8,7\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,66 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 2,07 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0,88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

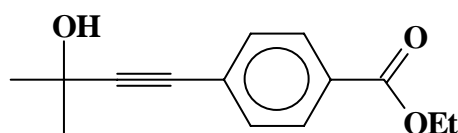
Ácido 4-etinilbenzóico, 30

p-Bromobenzoato de etila: 10g do ácido *p*-bromobenzóico foram refluxados com 50mL de etanol e 15mL de ácido sulfúrico por 6 horas. O solvente foi removido no rotaevaporador e o líquido foi destilado na temperatura de 74 – 77°C a 0,5mmHg. Rendimento de 92% (10,5g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2920, 2850, 1742, 1464, 1276, 1076 e 878.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,90 (d, $J = 8,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,57 (d, $J = 8,5\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,37 (q, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,27 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-(3-Hidroxi-3-metil-1-but-1-inil)benzoato de etila: Em balão de três bocas, sob fluxo



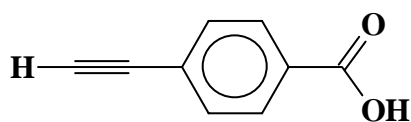
de argônio adicionou-se o 4-bromobenzoato de etila (10,0g - 43,67mmol) em 10mL de trietilamina e 20mL de tetraidrofurano. Foi

adicionado a mistura catalítica, iodeto de cobre(I) (42mg – 05mol%), trifenilfosfina (114,4mg – 1mol%), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (153mg – 0,5mol%). Foi necessário aquecer até 80°C para que todos os reagentes solubilizem. Gota a gota, com um funil de adição, adicionou-se 2-metil-3-butin-2-ol (7,2ml – 65,5mmol). A mistura permaneceu por 5 horas sob agitação a 80-90°C. Após a reação esfriar, o sólido foi filtrado sobre celite, lavado com clorofórmio e o solvente removido no rotaevaporador. Foi obtido um óleo viscoso cor de caramelo, com rendimento de 75% (8,0g).

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3418, 2982, 2934, 1718, 1606, 1458, 1402, 1368, 1274, 1172, 1108, 1020, 964 e 860.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 7,97 (d, $J = 8,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,44 (d, $J = 8,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,37 (q, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,74 (s, 1H, HO-), 1,63 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1,39 (t, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Ácido 4-etinilbenzóico⁷⁶ (**30**): Em um balão de fundo redondo a mistura de



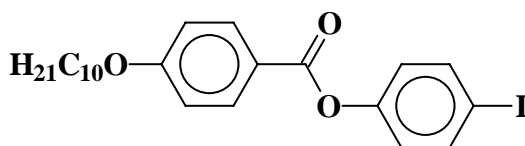
4-(3-hidroxi-3-metil-1-but-1-inil)benzoato de etila (8,0g – 34,5mmol), hidróxido de sódio (1,74g – 34,5mmol) em água foi refluxada durante 24 horas.

A reação foi acidificada até pH 3 e resfriada num banho de gelo. O precipitado formado foi filtrado à vácuo. Rendimento de 64,5% (3,2g), p.f. 189,0°C.

IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3270, 2982, 2992, 2840, 2672, 2556, 1686, 1606, 1428, 1324, 1284, 1178 e 860.

RMN ^1H (DMSO, ppm) δ : 8,02 (d, $J = 8,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,68 (d, $J = 8,2\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,51 (s, 1H, HO-), 2,59 (s, 1H, $\text{HC}\equiv\text{C}-$).

4-Deciloxibenzoato de 4-iodofenil, 31



Ácido 4-deciloibenzóico⁷⁷: Em um balão de fundo redondo de 500mL equipado com agitador, aquecedor e condensador de refluxo foi adicionado 4-hidroxibenzoato de metila (15,2g – 0,1mol) em uma mistura de benzeno e dimetilformamida (1:1, 50mL) contendo hidróxido de sódio (4,2g – 0,11mol). Após 15min de aquecimento a 50°C, foi

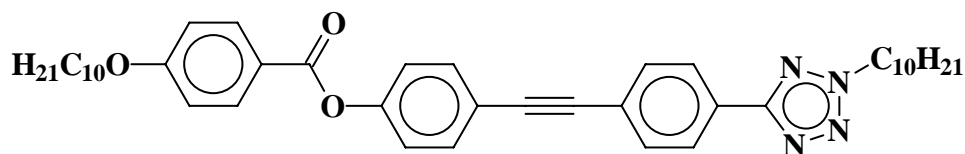
adicionado o brometo de decila (23,0mL - 0,11mol). A mistura foi refluxada por 6 horas, o sólido formado foi filtrado a vácuo e o solvente concentrado no rotaevaporador. O resíduo obtido foi dissolvido em éter etílico e lavado com bicarbonato de sódio 5% (três vezes de 100mL) e água (três vezes de 100mL). O solvente foi evaporado e ao sólido obtido foi adicionado 100mL de água, 100mL de metanol e hidróxido de sódio (8,4g -0,21mol). A mistura permaneceu em refluxo por 4 horas. O conteúdo foi vertido em um béquer contendo gelo e o meio acidificado até pH 4. O precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavado com água e recristalizado com etanol fornecendo o composto desejado com rendimento de 56%. O ácido 4-deciloibenzóico apresenta mesomorfismo, C 95 Sc 121 N 141 I, valores teóricos C 97 Sc 122 N 142 I⁸⁷.

Em um balão de fundo redondo foi agitado durante uma semana a mistura de ácido 4-deciloibenzóico (2,0g - 7,2mmol), iodofenol (1,58g - 7,2mmol), dicicloexilcarbodiimida (1,5g - 7,2mmol) e dimetilaminopiridina (44mg) em 40mL de tetraidrofurano seco. O sólido formado foi filtrado a vácuo e o solvente evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em etanol fornecendo o composto desejado com rendimento de 62% (2,14g) e p.f. 86,8 - 88,4°C.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{max} : 2918, 2850, 1724, 1606, 1510, 1482, 1284, 1266, 1206, 1170, 1074 e 874.

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) δ : 8,12 (d, J = 9,0Hz, 2H, -C₆H₄-), 7,72 (d, J = 8,8Hz, 2H, -C₆H₄-), 6,96 (m, 4H, -C₆H₄-), 4,01 (t, J = 5,8Hz, 2H, -OCH₂CH₂-), 1,82 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1,26 (m, 14H, 7-CH₂-), 0,89 (t, 3H, -CH₃).

4-Deciloxibenzoato de 4-[4-(2-decil-2H-tetrazol-5-il)feniletinil]fenila, 32



Em balão de três bocas, sob fluxo de argônio foi solubilizado 4-deciloxibenzoato de 4-iodofenil (0,52g – 1,08mmol) em 10mL de trietilamina e 20mL de tetraidrofurano. Foi adicionado iodeto de cobre(I) (210mg), trifenilfosfina (32mg – 11%) e $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (400mg – 5%), esta mistura foi aquecida a 80°C e agitada até solubilizar por completo. Gota a gota, com um funil de adição, foi adicionado a solução de 2-decil-5-(4-etinilfenil)-2H-tetrazol (0,47g – 1,13mmol) em 10mL de trietilamina e 5mL de tetraidrofurano. A mistura reacional permaneceu agitando por uma noite, a 80°C. O sólido formado foi filtrado sobre celite e lavado com clorofórmio. A mistura de solventes foi evaporada. O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando como eluente a mistura acetato de etila e hexano (0,2:9,8) para fornecer 0,42g do produto puro, rendimento de 59%. O composto exibe propriedade líquido cristalina, C 121,5 Sc 129,8 N 181,9 I., no resfriamento cristaliza a 115,0°C.

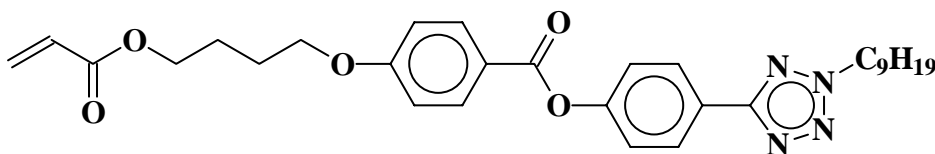
IV (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2934, 2918, 2850, 1730, 1616, 1534, 1510, 1458, 1354, 1276, 1172, 1108, e 878.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ : 8,14 (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,63 (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,23 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6,97 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4,65 (t, $J = 7,1\text{Hz}$, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 4,04 (t, $J = 6,4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2,06 (m, 2H, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$), 1,82 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,26 (m, 30H, 15- CH_2-), 0,89 (m, 6H, 2- CH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) δ : 164,61, 164,48, 163,67, 151,16, 132,84, 132,32, 132,06, 127,20, 126,70, 125,06, 122,02, 121,22, 120,45, 114,35, 90,45, 88,99, 68,35 ($-\text{OCH}_2-$),

53,28 (-NCH₂-), 31,86, 29,54, 29,34, 29,08, 28,89, 26,35, 25,97, 22,66 (16C, 16-CH₂-, cadeias alquila), 14,10 (2C, 2-CH₃).

4-(4-Acridoiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila, 33

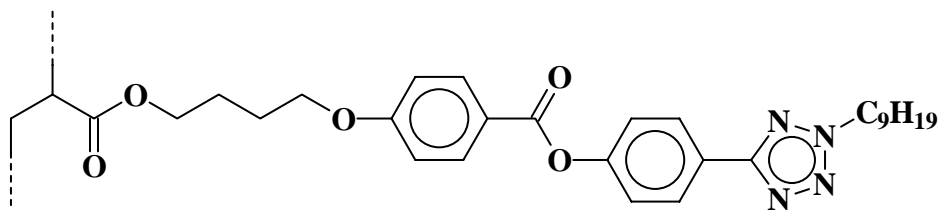


O ácido 4-[(4-propenoiloxi)butiloxi]benzóico⁴⁶ (1,6g – 6,1mmol), 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenol (1,76g – 6,1mmol) e ácido *p*-toluenosulfônico (45mg – 0,26mmol) foram dissolvidos em piridina. Então, foi adicionado 1,3-diciclohexilcarbodiimida (1,5g – 7,9mmol). A reação foi agitada por 7 dias, à temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e foram feitas três extrações com clorofórmio. A fase orgânica foi lavada com ácido clorídrico (10%) e água e seca com sulfato de sódio anidro. Após ser filtrada, o solvente foi retirado no rotaevaporador. O composto foi obtido com rendimento de 63,8% (2,08g) e ponto de fusão de 67,8 - 68,4°C, após recristalização com metanol.

IV (KBr, cm⁻¹) ν_{max} : 2954, 2922, 1726, 1608, 1464, 1208 e 844.

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) δ : 8,20 (d, J = 8,6Hz, 2H, -C₆H₄-), 8,15 (d, J = 8,7Hz, 2H, -C₆H₄-), 7,34 (d, J = 8,6Hz, 2H, -C₆H₄-), 6,98 (d, J = 8,7Hz, 2H, -C₆H₄-), 6,43 (dd, J_{trans} = 17,2Hz, J_{gem} = 1,6Hz, 1H), 6,13 (dd, J_{cis} = 10,3Hz, J_{trans} = 17,2Hz, 1H), 5,84 (dd, J_{cis} = 10,3Hz, J_{gem} = 1,6Hz, 1H), 4,65 (t, J = 7,12Hz, 2H, -NCH₂CH₂-), 4,27 (t, 2H, -OCH₂CH₂), 4,10 (t, 2H, -OCH₂CH₂), 2,05 (m, 2H, -NCH₂CH₂-), 1,93 (m, 4H, 2-OCH₂CH₂-), 1,30 (m, 12H), 0,87 (t, J = 6,7Hz, 3H, -CH₃).

Poli[4-(4-Acriloiloxibutoxi)benzoato de 4-(2-nonil-2H-tetrazol-5-il)fenila], 34



O homopolímero foi sintetizado através da reação radicalar, usando como iniciador 2,2'-azobisisobutironitrila (5%). A reação foi suavemente refluxada 72h. Após voltar à temperatura ambiente, o produto foi precipitado em metanol gelado. O homopolímero foi reprecipitado em metanol gelado e seco em estufa. O homopolímero foi caracterizado por análise de DSC e GPC.

Os dados de GPC são: Mn (g/mol) 7462, Mw 9124, Mz 10944 e polidispersão 1,22.

Mesomorfismo: 70 S 129 I.

7. Referências Bibliográficas

1. Supramolecular, and Molecular Devices, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 89 – 112, **1988**.
2. LEHN J-M., Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1304 – 1319, **1990**.
3. KELKER H., Survey of the Early History of Liquid Crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 165,1-43, **1988**.
4. FRIED F., Molecular Motions in Four Medium-Size Cyclic Ketones, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1, **1973**.
5. WALBA D. M., SLATER S. C., THURMES W. N., CLARK N. A., HANDSCHY M. A., and SUPON F., Design and Synthesis of a New Ferroelectric Liquid Crystal Family, Liquid Crystals Containing a Nonracemic 2-alcoxy-1-propoxy Unit, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5210, **1986**.
6. COLLINGS P. J., and HIRD M., Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics - 1th - Taylor & Francis Ltd,**1997**.
7. GOODBY J. W., WAUGH M. A., STEIN S. M., et al, A New Molecular Ordering in Helical Liquid Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*,111, 8119-8125, **1989**.
8. MEYER, R. B., LIÉBERT, L., STRZELECKI, L., and KELLER, P., Ferroelectric Liquid Crystals, *Journal of Physique-Lettres*, 1975, 36, L-69.
9. MEYER, R. B., Ferroelectric Liquid Crystals - A Review, *Mol. Cryst.Liq. Cryst.*, 40, 33, **1977**.
10. CLARK, N. A. and LAGERWAAL, S. T., *Appl. Phys. Lett.*, 36, 899, **1980**.
11. MARGERUM J. D. and MILLER L. J., Electro-optical applications of liquid crystals, *J. Colloid Interface Sci.*, 58:559-580, **1977**.
12. DEMUS D. and RICHTER L., Textures of Liquid Crystals, Verlag Chemie, New York, **1978**.
13. GIROUD-GODQUIN A. M. and MAITLIS P. M., Metallomesogens: Metal Complexes in Organized Fluid Phases, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 375-402, **1991**.
14. VORLÄNDER, D *apud* Hsieh, CHANG-JYH and HSIUE, Ging-Ho, Synthesis and thermotropic behaviour of liquid crystals containing tolane-basal mesogenic units. *Liq. Cryst.*, 16, 3, 469-477, **1994**.
15. VERBIT, L., TUGGEY, Robert L., Synthesis and Liquid Crystal Proprieties of Some Acetilene Derivatives, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 22, 49-54, **1972**.
16. GRAY, G. W., MOSLEY, A., Mesomorphic Transition Temperatures for the Homologous Series of 4-n-alkyl-4'-cyanotolanes and other related Compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 213-231, **1976**.

17. SETO K., SHIMOJITOSHO H., IMAZAKI H., MATSUBARA H. and TAKAHASHI S., Chiral Tolans: A New Family of Ferroelectric liquid Crystals. Synthesis and Mesomorphic Properties, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1020-1025, **1990**.
18. ISAERT N., NGUYEN H. T., TWIEG R. J., NABOR, M. F. and DESTRADE C., Helical Smectic A* Phase (TGB_A Phasse) in Some Tolan Series, 212, 187-204, **1991**.
19. HIRD M., TOYNE K. J. and GRAY G. W., Palladium-catalysed cross-coupling reactions in the synthesis of some high polarizability materials, Liq. Cryst., 14, 3, 741-761, **1993**.
20. BRUCE D. W., IEA M. S., MARSDEN J. R., et al, Mesomorphic Arylethynes and Their Precursors, J. Mater. Chem., 4(7), 1017-1020, **1994**.
21. ISAERT N., CLAUZEAU P, NGUYEN H. T. et al, New Chiral Tolane Series with Antiferroelectric Properties, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 260, 69-91, **1995**.
22. MIN-HUI L., LAUX V., NGUYEN et al, Blue phases and twist grain boundary phases (TGBA and TGBC) in a series of fluoro-substituted chiral tolane derivatives, Liq. Cryst., 23, 3, 389-408, **1997**.
23. MERLO A. A., ELY F., GALLARDO H. et al, Chiral liquid crystalline *m*-nitrotolans and tolans: synthesis and mesomorphic properties, 27, **2000**.
24. ORIOL L. and SERRANO L., Metallomesogenic Polymers, Adv. Mater., 7(4), 348-369, **1995**.
25. GIROUD-GODQUIN A. M. and MUELLER-WESTERHOFF U. T., Mesomorphic Transition metal Complexes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 41, 11-13, **1977**.
26. GIROUD-GODQUIN A. M., My 20 years of research in the chemistry of metal containing liquid crystals, Coord. Chem. Rev., 178-180, 1485-1499, **1998**.
27. OHTA K., ISHII A., MUROKI H., YAMAMOTO I. And MATSUZAKI K., Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes, 1: Bis[1,3-di(*p*-*n*-octylphenyl)propane-1,3-dionato]copper(II) and Bis[1,3-di(*p*-*n*-octyloxy phenyl)propane-1,3-dionato]copper(II), Mol. Cryst. Liq. Cryst., 116, 299-307, **1985**.
28. GIROUD-GODQUIN A. M., Thermotropic Transition Metal Complexes Discogens and Their Smectogenic Intermediates, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 97, 287-295, **1983**.
29. BRUCE W. D., ADAMAS H., BAILEY N. A., et al, The synthesis of laterally fluorinated alkoxystilbazoles and some of their mesogenic complexes with Ir(I). The molecular structure of *trans*-4-undecyloxy-3-fluoro-4'-stilbazole, Liquid Crystals, 16(4), 643-653, **1994**.
30. ADAMS H., BAILEY N. A., BRUCE D. W., DUNMUR D. A., MAITLIS P. M., et al, Liquid crystal phase behaviour and crystal and molecular structure of some nitrile complexes of the platinum metals, Liquid Crystals, 2, 3, 381-383, **1987**.
31. BRUCE D. W., DUNMUR D. A., HUDSON S. A., LALINDE E., MAITLIS P. M., McDONALD M. P. Orr R. and STYRING P., Polymorphic Ionic Mesogens a Thermotropic Cubic Mesophase, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 206, 79-92, **1991**.

32. ADAMS H., BAILEY N. A., BRUCE D. W., DAVIS S. C., DUNMUR D. A., HEMPSTEAD P. D., HUDSON S. A., and THORPE S., Mesomorphic Stilbazole Complexes of Silver Octyl Sulfate, *J. Mater. Chem.*, 2(40), 395-400, **1992**.
33. BRUCE D. W., The Synthesis and Properties of Metal-containing Liquid-crystal Systems: what can the metal do for you?, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2983-2989 **1993**.
34. ADAMS H., BAILEY N. A., BRUCE D. W., HUDSON S. A., and Marsden J. R., The synthesis of laterally fluorinated alkoxy stilbazoles and some their mesogenic complexes with Ir(I). The molecular structure of *trans*-4-undecyloxy-3-fluoro-4'-stilbazole, *Liq. Cryst.*, 16,4,643-653, **1994**.
35. BRUCE D. W., DONNIO B., DELACROIX H. and GULIK-KRZYWICKI T., Freeze-fracture electron microscopy of thermotropic cubic and columnar mesophases, *Liq. Cryst.*, 23, 1, 147-153, **1997**.
36. BRUCE D. W. and DONNIO B., Effect of alkyl sulfate anion on the mesomorphism of 3,4-dialkoxy stilbazole complexes of silver(I), *J. Mater. Chem.*, 8(9), 1993-1997, **1998**.
37. ROURKE J. P., FANIZZI F. P., SALT N. J. S., BRUCE D. W., DUNMUR D. A. and MAITLIS P. M., *trans*-(²-Alcene)(4'-alkyloxy-4-stilbazole) dichloroplatinum; Low Melting Organometallic Mesogens, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 229-231, **1990**.
38. FILKELMANN H., Thermotropic Liquid Crystalline Polymers, 238-251.
39. LINDAU J., *apud* ORIOL L. and SERRANO L., Metallomesogenic Polymers, *Adv. Mater.*, 7(4), 348-369, **1995**.
40. PORTUGAL M., RINGSDORF H. and ZENTEL R., Synthesis and Phase Behaviour of Liquid Crystalline Polyacrylates, *Makromol. Chem.*, 183, 2311-2321, **1982**.
41. WHITCOMBE M. J., DAVIS, F. J., GILBERT A. and MITCHELL G. R., The convenient synthesis of a liquid crystalline polyacrylate with a tetramethylene spacer, *Polymer Communications*, 32, 12, 380-381, **1991**.
42. CHEN S. H. and SHI H., New Thermotropic Liquid Crystal Polymers Containing the High Birefringence Cyanotolan Moiety, *Makromolecules*, 26, 5840-5843, **1993**.
43. PERCEC V. and RODENHOUSE R., Liquid crystal polymers containing macroheterocyclic ligands, *Polymer Bull.*, 25, 47-54, **1991**.
44. BURILLO G., MENDOZA R., FOMINE S. and OGAWA T., Grafting of side liquid crystal monomers onto polyethylene film, *Polymer Bull.*, 39, 489-494, **1997**.
45. WONG J., MASSON P. and NICOUD J.-F., Synthesis of new donor-acceptor diarylacetylene chromophores and preparation of corresponding nonlinear optical side-chain polymers, *Polymer Bull.*, 32, 265-272, **1994**.
46. MAGNAGO R. F., MERLO A. A., VOLLMER A. F., MAULER R. VARGAS F. and SILVEIRA N. P., Synthesis, mesomorphic properties and light scattering of polyacrylates liquid crystals, *Polymer Bulletin*, 42, 551-557, **1999**.

-
47. SINGH S., Phase Transitions in Liquid Crystals, Physics Reports, 324, 107–269, **2000**.
48. GHEDINI M., LONGERI M. and BARTOLINO R., Transition Metals Complexed to Ordered Mesophases: Palladium-Azo Complexes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 84, 207-211, **1982**.
49. GILCHRIST T. L., Heterocyclic Chemistry, 2 ed, New york, **1992**.
50. JOULE J. A., MILLS k. and SMITH G. F., Heterocyclic Chemistry, 3 ed, London, **1995**.
51. ALKORTA I., ROZAS I. and ELGUERO J., A computational approach to intermolecular proton transfer in the solid state: assistance by proton acceptor molecules, J. Chem. Soc. Perkin trans. 2, 2671 - 2675, **1998**.
52. FINNEGAN, W. G., HENRY R. A., and LOFQUIST R. An improved synthesis of 5-substituted tetrazoles, J. Am. Chem. Soc., 80, 3908-3911, **1958**.
53. MADLUNG A., Products of Chemistry: The Chemistry behind the Air Bag, Journal of Chemical Education, 84, 4, 347-348, **1996**.
54. CAREY F. A. and SUNDBERG R. J., Advanced organic Chemistry, 3 ed., New York, **1993**.
55. BUTLER R. N., MCEVOY T. M., SCOTT F. C. and TOBIN J. C., Can. J. Chem., 55, 1564- , **1977**.
56. BUTLER R. N., and GARVIN V. C., A study of Annular Tautomerism, Interannular Conjugation, and Methylation Reactions of *ortho*-Substituted-5-aryltetrazoles using Carbon-13 and Hydrogen-1 N.M.R. Spectroscopy, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 390-393, **1981**.
57. VOGEL, A. I., Vogel's Textbook of practical organic chemistry - 5th - Longman Scientific & Technical, 1248, **1989**.
58. MERLO A. A., Tese de doutorado "Síntese de cristais Líquidos Ferroeletricos e Precursores Quirais Derivados do (S)-(-)- lactato de etila", **1993**.
59. SONOGASHIRA K., TOHDA Y. and HAGIHARA N., A Convenient Synthesis of acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen With Bromoalkenes, Iodoarenes, and Bromopyridines, Tet. Lett., 50, 4467-4470, **1975**.
60. RUSANOV A. L., KHOTINA I. A. and BEGRETOV M. M., The use of paladium-catalysed cross-coupling for the synthesis of polymers incorporating vinylene groups, Russian Chemical Reviews, 66(12), 1053-1068, **1997**.
61. GALLARDO H., BEGNINI I. M.; NEVES, A., VENCATO I., J. Braz. Chem Soc., 11, 3, 274, **2000**.
62. (a) GARNOVSKII A. D., SADIMENKO A. P., SADIMENKO M. I., GARNOVSKII, D.A., Coord. Chem. Rev., 173, 31, **1998**; (b) JOHN E. O., WILLETT R. D., SCOTT B., KIRCHMEIER R. L., SHREEVE J. M., *Inorg. Chem.*, 28, 893, **1989**. (c) GAUGHAN A. P., BOWMAN K. S., DORI Z., *Inorg. Chem.*, 11, 601, **1972**; (d) ZIOLO R. F., THICH J. A., DORI Z., *Inorg. Chem.*, 11, 626, **1972**; TROFIMENKO S., *Inorg. Chem.*, 12, 1215, **1973**.

-
63. HOUSECROFT C. E., *Coord. Chem. Ver.*, 146, 211, **1995**.
64. SPEK A. L., PLATON; Molecular Geometry and Plotting Program, **1997**. Univ. of Utrecht, The Netherlands.
65. HEGEDUS L., LIPSHUTZ B., NOZAKI H., REETZ M., RITTMAYER P., SMITH K., TOTTER F., and YAMAMOTO H., Organometallics in Synthesis - John Wiley & Sons Ltd, **1994**.
66. BYRON D. J., LACEY D. and WILSON R. C., Properties of the Liquid Crystals Formed by the N-oxides of Certain 4-(4'-n-Alkoxyphenyl)pyridines: A Comparison with Analogous 4'-n-Alkoxy-4-cyanobiphenyls, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 76, 253-260, **1981**.
67. BYRON D. J., LACEY D. and WILSON R. C., Properties of the Liquid Crystals Formed by the N-oxides of Certain 4-(4'-pyridyl)phenyl-4''-n-Alkoxy-benzoates: Comparison of the N-oxide and Cyano-groups as Mesogenic Terminal Substituents, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 75, 225-232, **1981**.
68. COREY E. J., BORROR A. L. and FOGLIA T., Transformations in the 1,10-Phenanthroline Series, *J. Org. Chem.*, 30, 288, **1965**.
69. a) WANG T. C., CHEN Y. L., LEE, K. H. and TZENG C. C., Lewis Acid catalyzed Reaction of Cinnanilides: Competition of Intramolecular and Intermolecular Friedel-Crafts Reaction, *Synthesis*, 87-90, **1997**. b) HEANEY H., Oxidation reactions Using Magnesium Monoperphthalate and Urea Hydrogen Peroxide, *Aldrichimica Acta*, 26(2), 35-45, **1993**. c) STÉPHANE C., DO N. M. and SIESER J. E., A practical, efficient, and rapid method for the oxidation of electron deficient pyridines using trifluoroacetic anhydride and hydrogen peroxide-urea complex, *Tetrahedron Letters*, 41, 2299-2302, **2000**.
70. SABOURIN E. T. and ONOPCHENKO A., A Convenient Synthesis of 4-Ethynylphthalic Anhydride via 2-Methyl-3-butyn-2-ol, *J. Org. Chem.*, 48, 25, 5135-5137, **1983**.
71. HAVENS S. J. and HERGENROTHER P. M., Synthesis of Arylacetylenes by the Sodium Hydride Catalysed Cleavage of 4-Aryl-2-methyl-3-butyn-2-ols, *J. Org. Chem.*, 50, 1763-1765, **1985**.
72. VOGEL, A. I., Vogel's Textbook of practical organic chemistry - 5th - Longman Scientific & Technical, 920 - 938, **1989**.
73. VOGEL, A. I., Vogel's Textbook of practical organic chemistry - 5th - Longman Scientific & Technical, 1259, **1989**.
74. BACHKI A., FOUBELO F. and YUS M., Aromatic Iodination with the I₂-HgX₂ Combination, *Tetrahedron*, 50, 17, 5139-5146, **1994**.
75. ORITO K., HATAKEYAMA T., TAKEO M. and DUGINOME H., Iodination of Alkyl Aryl Ethers by Mercury(II) Oxide-Iodine Reagent in Dichloromethane, *Synthesis*, 1273- 1277, **1995**.
76. EDGAR K. J. and FALLING S. N., An Efficient and Method for the Preparation of Iodophenols, *J. Org. Chem.*, 55, 5287-5291, **1990**.

-
77. NEUBERT M. E. and LASKOS S. J., Preparation of Liquid Crystals Intermediates: Substituted Alkoxybenzenes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 44, 197-201, **1978**.
 78. Spek, A. L., PLATON; Molecular Geometry and Plotting Program, 1997. Univ. of Utrecht, The Netherlands.
 79. Sheldrick, G. M., SHELXS97; Program for the Solution of Crystal Structures, 1990. Univ. of Göttingen, Germany. Sheldrick, G. M., SHELXL97; Program for the Refinement of Crystal Structures, 1997. Univ. of Göttingen, Germany.
 80. Zsolnai, L., ZORTEP; An Interactive ORTEP Program, 1997. University of Heidelberg, Germany.
 81. Straaten, B.B.; Slinger, D.; Westeringh, C; Veldstra, H., 1958, *Rec. Trav. Chim.* **77**, 1129.
 82. Catalog Handbook of Fine Chemicals, 823, **1997**.
 83. Tese de doutoramento de Iêda Maria Begnini, Síntese de cristais líquidos derivados de feniltetrazol e de precursores quiral derivados do *D*-manitol, outubro de **1997**.
 84. Catalog Handbook of Fine Chemicals, 234, **1997**.
 85. Catalog Handbook of Fine Chemicals, 214, **1997**.
 86. Catalog Handbook of Fine Chemicals, 858, **1997**.
 87. DEMUS D., Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Detscher Verlag für Gundstoffindustrie, Leipzig, **1974**.

7. Anexo - Artigo